

Carolina Noda Livi

**DESENVOLVIMENTO DE PASTA DE GEOPOLÍMEROS A
BASE DE CINZA VOLANTE E HIDRÓXIDO DE SÓDIO**

Dissertação de Mestrado submetida ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Civil, da Universidade
Federal de Santa Catarina, como parte
dos requisitos para obtenção do Título
de Mestre em Engenharia Civil.

Orientador: Prof. Dr. Wellington
Longuini Repette.

Florianópolis
2013

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de
Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Livi, Carolina Noda

Desenvolvimento de pasta de geopolímeros a base de cinza volante e hidróxido de sódio / Carolina Noda Livi ; orientador, Wellington Longuini Repette - Florianópolis, SC, 2013.

193 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil.

Inclui referências

1. Engenharia Civil. 2. Geopolímeros. 3. Cinza Volante. 4. Ativação alcalina. 5. Resistência. I. Repette, Wellington Longuini . II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. III. Título.

Carolina Noda Livi

**DESENVOLVIMENTO DE PASTA DE GEOPOLÍMEROS
A BASE DE CINZA VOLANTE E HIDRÓXIDO DE SÓDIO**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil.

Florianópolis, 01 de Abril de 2013.

Prof. Roberto Caldas de Andrade Pinto, Dr.
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Wellington Longuini Repette, Dr.
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Philippe Jean Paul Gleize, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Adriano Michael Bernardin, Dr.
Universidade do Extremo Sul Catarinense

Prof. Dachamir Hotza, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Este trabalho é dedicado aos meus pais, ao meu companheiro, e a todos os pesquisadores que aceitam o desafio de explorar novos materiais e tecnologias.

AGRADECIMENTOS

Uma grande vitória não se conquista solitariamente. Na realização deste sonho não foi diferente: muitas pessoas estiveram envolvidas de alguma forma e merecem minha homenagem.

Início agradecendo aos meus pais, Marcia e Harri, pelo amor incondicional, todo apoio, compreensão, as longas conversas, as orações, que me deram forças para chegar ao final desta jornada. Apesar da distância física, pude sentir sua presença motivando-me a não desanimar. Também agradeço ao meu irmão, Frederico, aos meus avós, tios, tias, primos e primas que toleraram a minha ausência em momentos que foram tão importantes para a Família neste último ano.

Ao meu companheiro, Mauro Eduardo, a minha sincera gratidão. Você esteve ao meu lado, viveu meus entusiasmos e angústias, dispôs-se a pensar no meu trabalho, por vezes deixando de lado sua Tese e Projeto do Grupo de Pesquisa; propôs soluções, contribuiu com sua força física e, acima de tudo, ajudou-me com seu amor. Sou uma pessoa e uma pós-graduanda melhor desde que você entrou na minha vida, e sua solidariedade e cumplicidade foi fundamental para a conclusão desta Dissertação. Pode ser que para você não foi feito nada além do normal, “do que qualquer namorado faria”, mas para mim foi muito importante. Muito obrigada!

Aproveito para agradecer seus familiares, que me acolheram como parte da prole e alegraram meus fins de semana (quando eles ainda me pertenciam, *risos*) com as conversas, almoços, carteados, indicações de obras literárias, passeios, entre tantas outras experiências: Ieda, Rose, Guilherme, Fernanda e Sofia. Vocês são pessoas fantásticas. Sou grata pelo carinho e respeito.

Quero demonstrar meu reconhecimento ao Professor Orientador Wellington, que propôs o desafio de estudar este material inovador e fascinante, alertando-me para as dificuldades que viriam, motivando para não perder o foco. Sou grata pelos seus ensinamentos e acolhida nesta Universidade. Creio que através de todo o trabalho desenvolvido amadureci, evolui e atingi a “maioridade” na Pesquisa. Devo, sem dúvida alguma, meu crescimento e esta conquista ao senhor.

Aos Professores Membros de Banca de Qualificação: Philippe Gleize e Dachamir Hotza, cujas críticas contribuíram para um melhor desenvolvimento das atividades pertinentes. Agradeço, também, por aceitarem participar da Banca de Defesa. Espero ter atingido as expectativas, que por ventura, tenham sido geradas. Ao Professor Adriano Bernardin, membro externo da Banca de Defesa, cuja

experiência em Geopolímeros contribuiu grandemente com a compreensão de algumas dificuldades relatadas e na sugestão de novos ensaios que serão desenvolvidos posteriormente.

À equipe do Laboratório de Materiais de Construção Civil da UFSC: Luiz, Renato e Roque, pela solidariedade e paciência, principalmente quando ainda estava ajustando o Programa Experimental e enfrentava dificuldades na desmoldagem dos corpos de prova. Ao químico Nilton, do Laboratório e Grupo NANOTEC, pelos esclarecimentos relacionados ao preparo e manuseio de soluções.

Aos colegas Lucas e Ronaldo, que disponibilizaram seu tempo para ajudar, especialmente, mas não apenas, na etapa final do Programa Experimental. Agradeço também às amigas Rudiele e Rute, pelo apoio moral e preocupação. Ao pessoal do GTec, pelo espaço cedido.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, pelo auxílio financeiro, através da Bolsa de Mestrado.

Não posso deixar de mencionar grandes amigas, conhecidas pelo encantador poder da dança: Vanessa, Danielle, Keila, Luciane, Rani e Shayene. Obrigada pela luz emanada de vocês, pelas conversas e conselhos, momentos de descontração, almoços no RU, lanches no meio da tarde (ou da madrugada quando precisávamos muito estudar, mas a ansiedade tomava conta, né, Rani?) e por tantas outras cumplicidades que deixaram meus dias mais leves. Amigos são anjos...

À Juliana, Aline, Lucia e Katia Cristine, do Círculo de Mulheres Gerar e Nutrir, por ensinamentos e descobertas compartilhados durante os encontros de sábado, os quais levo para todos os setores da minha vida, incluindo o acadêmico.

Às amigas do grupo Waris Danças Árabes: Náíade, Julia, Gabrielle, Daiana, Luciana e, mais recentemente, Estéfane. Agradeço a compreensão pela ausência nas reuniões, grupos de estudo e ensaios; além das mensagens de carinho e apoio.

Agradeço aos amigos com os quais mantenho contanto virtual. Obrigada pela amizade e paciência: Aline Worm, Ana Kamura, Bruna, Carine, Felipe, Franciane, Frederico Arsivenco, Jefferson, Kátia Andrade, Luiziane, Mauricio Maria, Priscila, Rita, Suriane, Viviane.

Aos amigos do LABMETRO (Pós-MEC/UFSC) pelos passeios, trilhas e acampamentos fantásticos: Cláudio e Cris, Gabriel e Viviane Cirio, Átila e Angelina, Fabrício e Milena. Obrigada pelo companheirismo e por compreenderem que nossas aventuras precisavam ser prorrogadas. Em breve, retornarei à ativa.

À Nicolle Silva, pela força concedida através das lindas carpas.

Obrigada a todos que conseguiram compreender um grande ensinamento do Osho: “Toda a arte de um cientista está em ser capaz de esquecer o mundo à sua volta e colocar toda sua consciência em uma única coisa”. Peço desculpas pela minha ausência, mas o dever e a ciência chamaram-me consideravelmente...

Mas minha maior gratidão, ao final desta etapa, pertence a Deus, por estar sempre ao meu lado, concedendo serenidade e enviando sinais de que o sacrifício vale a pena, tudo é possível, basta acreditar, ter força e fé. Indiscutivelmente, o Universo conspirou para a realização deste sonho, apesar de todas as adversidades.

E, claro, agradeço a você, querido leitor, por dedicar seu tempo à leitura desta Dissertação. Eu espero que lhe seja útil e edificante.

*“It’s a long way to the top if you wanna
rock’n’roll.”*

(Angus Young, Malcom Young e Bon Scott.)

RESUMO

A geopolimerização é um processo de transformação de fontes ricas em óxidos de alumínio e silício em materiais ligantes com características similares às do cimento Portland hidratado. Sabe-se que é possível obter níveis satisfatórios de resistência mecânica dependendo da composição química dos materiais precursores, do proporcionamento dos materiais e das condições de cura. Neste contexto, esta Dissertação de Mestrado reporta um estudo experimental exploratório em pastas de geopolímeros a base de cinza volante ativada com solução de hidróxido de sódio. Variaram-se a concentração molar do ativador alcalino de base hidróxido de sódio (8, 12 e 16M), a relação mássica entre a solução ativadora e a cinza volante (em massa, 0,50; 0,55 e 0,60), e a temperatura de cura (45, 65 e 85 °C). Foram moldados corpos-de-prova prismáticos de 4cm x 4cm x 16cm, submetidos a ensaios de resistência à flexão e compressão nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias. Com exceção das pastas curadas à temperatura de cura de 45°C, as demais apresentaram maior ganho resistência na primeira idade, de modo que não se observou um aumento significativo aos 28 dias. Evidenciou-se, portanto, o potencial do emprego de geopolímeros em situações que exigem rápida liberação de elementos moldados. Além disso, para misturas constituídas de solução 8 M foi possível obter o mesmo nível de resistências mecânicas tanto para 65°C quanto 85°C, sendo que as propriedades foram favorecidas diminuindo-se a relação solução ativadora por cinza volante ou aumentando-se a concentração molar. A mistura com resistência mais elevada foi preparada com solução ativadora com molaridade de 16 M, relação solução ativadora por cinza volante igual a 0,55 e curada à temperatura de 85°C. Nesse caso, foram alcançadas resistência à flexão e compressão, respectivamente, de 3,60 MPa e 20,62 MPa, com 1 dia; e 4,20 MPa e 24,16 MPa, com 28 dias de idade. Com os resultados obtidos, confirmou-se o potencial do emprego do cimento geopolimérico como material de construção civil.

Palavras-chave: geopolímeros; pasta; cinza volante; hidróxido de sódio; resistência à flexão; resistência à compressão.

ABSTRACT

Geopolymerisation is a process for transforming sources rich in aluminum oxide and silicon oxide into binders with characteristics similar to hydrated Portland cement. It is possible to achieve satisfactory mechanical behavior considering the chemical composition of the raw materials, the definition of mixture parameters and curing conditions. In this context, this Master's Thesis reports an experimental study on fly ash-based geopolymer. Factors were varied such as concentration of solution-based sodium hydroxide (8, 12 and 16M), ratio of activator solution-to-fly ash, (by mass, 0.50, 0.55, 0.60), beyond curing temperature (45, 65 and 85°C). Prismatic specimens (4cm x 4cm x 16cm) were molded and submitted to tensile and compressive strength tests, after 1, 3, 7 and 28 days. With the exception of pastes subjected to cure at 45°C, samples showed great resistance at 1 day so it was not observed development until 28 days. This highlights the potential of using geopolymers in situations requiring rapid release of moldings. Also, for mixtures with 8 M solution, it was observed that it was possible to achieve the same performance range for both 65°C and 85°C. Mechanical properties could be improved by decreasing the ratio activator solution-to-fly ash or increasing molarity, although changing molarity was more advantageous. The mixture with highest resistance was composed by 16M sodium hydroxide solution, ratio of activator solution-to-fly ash 0.55 and curing temperature of 85°C. This resulted on tensile strength of 3.60 MPa at 1 day and 4.20 MPa at 28 days. Likewise, compressive strength obtained was 20.62 MPa at 1 day and 24.16 MPa at 28 days. With the obtained results, it was confirmed the potential of geopolymeric cement as a building material.

Keywords: geopolymers; paste; fly ash; sodium hydroxide; tensile strength; compressive strength.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - A unidade sialato.	39
Figura 2 - Modelo teórico para a geopolimerização.	50
Figura 3 - Massa específica dos corpos de prova.	79
Figura 4 - Efeito da segunda cura na resistência à flexão.	80
Figura 5 - Efeito da segunda cura na resistência à compressão.	80
Figura 6 - Resultados de resistência à flexão em diferentes prensas.	81
Figura 7 - Resultados de resistência à compressão em diferentes prensas.	81
Figura 8 - Efeito da composição na resistência à flexão ao longo do tempo.	82
Figura 9 - Efeito da composição na resistência à compressão ao longo o tempo.	82
Figura 10 - Efeito da relação solução ativadora por cinza volante e concentração molar na resistência à flexão.	84
Figura 11 - Efeito da relação solução ativadora por cinza volante e concentração molar na resistência à compressão.	84
Figura 12 - Representação gráfica para combinação de 3 ² tratamentos	86
Figura 13 - Moinho de bolas AMEF (a) Apresentação geral; (b) Detalhe interno.	88
Figura 14 - Granulômetro Microtrac.	89
Figura 15 - Distribuição das porcentagens retidas: cinza volante não moída (CV), cinza volante moída (CVm) e cimento CP V – ARI (CP-V).	89
Figura 16 - Razão mássica em função da concentração molar.	92
Figura 17 - Razão mássica em função da solução ativadora/cinza volante.	93
Figura 18 - Agitador mecânico (a) apresentação do equipamento; (b) haste tipo <i>cawles</i>	94
Figura 19 - Moldes prismáticos (a) preparados para moldagem; (b) com o vidro para minimizar o efeito da evaporação.	94
Figura 20 - Estufa (a) visão externa; (b) acomodação dos moldes.	95
Figura 21 - Ensaio de Flexão (a) Prensa Instron 5569; (b) Corpo de prova em fim de ensaio.	97
Figura 22 - Ensaio de compressão (a) prensa Shimadzu; (b) corpo de prova em fim de ensaio.	97
Figura 23 - Resultados de resistência à flexão das misturas curadas a 45°C.	100
Figura 24 - Interação entre fatores concentração molar e idade na resistência à flexão das misturas curadas a 45 °C.	101

Figura 25- Interação entre fatores relação solução ativadora por cinza volante e idade na resistência à flexão das misturas curadas a 45 °C.	102
Figura 26 - Resultados de resistência à compressão das misturas curadas a 45°C.	103
Figura 27 – Interação entre fatores concentração molar e idade na resistência à compressão das misturas curadas a 45°C.	104
Figura 28 – Interação entre fatores relação solução ativadora por cinza volante e idade nos resultados de resistência à compressão das misturas curadas a 45°C.	106
Figura 29 - Resultados de resistência à flexão das misturas curadas a 65°C.	107
Figura 30- Interação entre fatores concentração molar e idade na resistência à flexão das misturas curadas a 65 °C.	108
Figura 31- Interação entre os fatores solução ativadora por cinza volante e idade na resistência à flexão das misturas curadas a 65 °C.	109
Figura 32 - Resultados de resistência à compressão das misturas curadas a 65°C.	110
Figura 33- Interação entre fatores concentração molar e idade na resistência à compressão das misturas curadas a 65 °C.	111
Figura 34- Interação entre fatores relação solução ativadora por cinza volante e idade na resistência à compressão das misturas curadas a 65 °C.	112
Figura 35 - Resultados de resistência à flexão das misturas curadas a 85°C.	113
Figura 36- Interação entre fatores concentração molar e idade na resistência à flexão das misturas curadas a 85 °C.	114
Figura 37 – Interação entre fatores solução ativadora por cinza volante e idade na resistência à flexão das misturas curadas a 85 °C.	115
Figura 38 - Resultados de resistência à compressão das misturas curadas a 85°C.	116
Figura 39 – Interação entre fatores concentração molar e idade na resistência à flexão das misturas curadas a 85 °C.	117
Figura 40 – Interação entre fatores solução ativadora por cinza volante e idade na resistência à flexão das misturas curadas a 85 °C.	118
Figura 41 - Resultados de resistência à flexão para misturas ensaiadas - 1 dia.	119
Figura 42 - Resultados de resistência à compressão para corpos de prova ensaiados - 1 dia.	119
Figura 43 – Interação entre fatores temperatura de cura e concentração molar na resistência à flexão - 1 dia.	120

Figura 44 - Interação entre fatores temperatura de cura e relação solução ativadora por cinza volante na resistência à flexão - 1 dia.	121
Figura 45 - Interação entre fatores temperatura de cura e concentração molar na resistência à compressão - 1 dia.	123
Figura 46 – Interação entre fatores temperatura de cura e relação solução ativadora por cinza volante na resistência à compressão - 1 dia.	124
Figura 47 - Corpo de prova da pasta 'E', 1 dia após o desmolde.	124
Figura 48 - Corpo de prova da pasta 'E', 1 dia após ruptura à flexão. .	125
Figura 49 - Corpo de prova de 'C' após ruptura à compressão, 1 dia. .	125
Figura 50 - Corpos de prova da pasta 'A' após o desmolde	125
Figura 51 - Corpos de prova 'T', após o desmolde.	126
Figura 52 - Corpo de prova 'H' após o ensaio de flexão.	126
Figura 53 - Resultados de resistência à flexão - 3 dias.	127
Figura 55 – Interação entre fatores temperatura de cura e concentração molar na resistência à flexão - 3 dias.	128
Figura 56 – Interação entre fatores temperatura de cura e relação solução ativadora por cinza volante na resistência à flexão - 3 dias.	129
Figura 57 - Interação entre fatores temperatura de cura e concentração molar na resistência à compressão - 3 dias.	130
Figura 58 – Interação entre fatores temperatura de cura e relação solução ativadora/cinza volante na resistência à compressão - 3 dias.	131
Figura 59 - Resultados de resistência à flexão - 7 dias.	132
Figura 60 - Resultados de resistência à compressão - 7 dias.	132
Figura 61 – Interação entre fatores temperatura de cura e concentração molar na resistência à flexão - 7 dias.	133
Figura 62 – Interação entre fatores temperatura de cura e relação solução ativadora por cinza volante na resistência à flexão - 7 dias.	134
Figura 63- Interação entre fatores temperatura de cura e concentração molar na resistência à compressão - 7 dias.	135
Figura 64 – Interação entre fatores temperatura de cura e relação solução ativadora por cinza volante na resistência à compressão - 7 dias.	136
Figura 65 - Resultados de resistência à flexão - 28 dias.	137
Figura 66 - Resultados de resistência à compressão - 28 dias.	137
Figura 67 – Interação entre fatores temperatura de cura e concentração molar na resistência à flexão - 28 dias.	139
Figura 68 – Interação entre fatores temperatura de cura e relação solução ativadora por cinza volante na resistência à flexão - 28 dias.	140
Figura 69 - Interação entre fatores temperatura de cura e concentração molar na resistência à compressão - 28 dias.	141
Figura 70 – Interação entre fatores temperatura de cura e relação solução ativadora por cinza volante na resistência à flexão - 28 dias.	142

Figura 71 - Interação temperatura e molaridade para resistência à flexão, 1 dia.	146
Figura 72 - Interação temperatura e molaridade para resistência à flexão, 28 dias.....	147
Figura 73 - Interação temperatura e molaridade para resistência à compressão, 1 dia.	147
Figura 74 - Interação entre temperatura e molaridade para resistência à compressão, 28 dias.....	148
Figura 75 - Interação entre solução ativadora/cinza volante e temperatura para resistência à flexão, 1 dia.	149
Figura 76 - Interação entre solução ativadora/cinza volante e temperatura para resistência à flexão, 28 dias.	149
Figura 77 - Interação entre solução ativadora/cinza volante e temperatura para resistência à compressão, 1 dia.	150
Figura 78 - Interação entre solução ativadora/cinza volante e temperatura para resistência à compressão, 28 dias.	150
Figura 79 - Célula eletrolítica de mercúrio	170
Figura 80 - Célula eletrolítica de diafragma.	172
Figura 81 – Célula eletrolítica de membrana.....	173
Figura 82 - A cadeia produtiva do cloro e da soda.	175

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Levantamento cronológico de artigos, patentes, relatórios e teses internacionais	36
Tabela 2–Levantamento cronológico de dissertações e teses nacionais.	38
Tabela 3 - Famílias de geopolímeros de aluminossilicato.	39
Tabela 4 - Teores ideais que favorecem a ativação alcalina da cinza. ..	44
Tabela 5- Critérios de composição quanto à quantidade de óxidos alcalinos, sílica, água e material reagente.	52
Tabela 6 – Parâmetros de dosagem e procedimentos de cura adotados por autores	55
Tabela 7 – Características dos corpos-de-prova e resultados de resistência à flexão e compressão de autores.	57
Tabela 8 - Valores de massa específica de autores.	57
Tabela 9 - Aplicações do geopolímero.....	58
Tabela 10 – Síntese de estudos desenvolvidos no Brasil: composição, material de estudo e resistência à compressão em determinada idade .	60
Tabela 11- Síntese de estudos desenvolvidos no Exterior: composição, material de estudo e resistência à compressão em determinada idade .	65
Tabela 12 - Impurezas do hidróxido de sódio.....	70
Tabela 13 - Composição de misturas.	71
Tabela 14 - Características das soluções.	72
Tabela 15 - Resultados de resistência à compressão e massa específica.	75
Tabela 16 - Descrição das composições investigadas	77
Tabela 17 - Razões mássicas entre constituintes	78
Tabela 18 - Definição das combinações para os fatores temperatura e concentração molar.....	86
Tabela 19 - Definição das combinações para os fatores temperatura e relação solução ativadora/cinza volante.....	87
Tabela 20 - Definição dos tratamentos.....	87
Tabela 21 – Composição química de cinza volante.....	90
Tabela 22 - Características físico-químicas do hidróxido de sódio.....	91
Tabela 23–Dosagem dos materiais e razões mássicas entre constituintes.	92
Tabela 24 - Massa específica dos corpos de prova.	95
Tabela 25 - ANOVA: Efeito da molaridade e temperatura na massa específica de corpos de prova.....	96
Tabela 26 - ANOVA: Efeito da relação solução ativadora por cinza volante e temperatura na massa específica de corpos de prova.	96

Tabela 27 - Diferenças entre o Programa Experimental dos autores mencionados e desta Dissertação.....	99
Tabela 28 – ANOVA para os fatores concentração molar e idade, resistência à flexão das misturas curadas a 45°C.....	101
Tabela 29 – ANOVA para os fatores solução ativadora por cinza volante e idade, resistência à flexão das misturas curadas a 45°C.	102
Tabela 30 – ANOVA para os fatores concentração molar e idade, resistência à compressão das misturas curadas a 45°C.....	104
Tabela 31 – ANOVA para os fatores relação solução ativadora por cinza volante e idade, resistência à compressão das misturas curadas a 45°C.	105
Tabela 32 – ANOVA para os fatores concentração molar e idade, resistência à flexão das misturas curadas a 65°C.....	107
Tabela 33 – ANOVA para os fatores relação solução ativadora por cinza volante e idade, resistência à flexão das misturas curadas a 65°C.	108
Tabela 34 – ANOVA para os fatores concentração molar e idade, resistência à compressão das misturas curadas a 65°C.....	110
Tabela 35 – ANOVA para os fatores relação solução ativadora por cinza volante e idade, resistência à compressão das misturas curadas a 65°C.	111
Tabela 36 – ANOVA para os fatores concentração molar e idade, resistência à flexão das misturas curadas a 85°C.....	113
Tabela 37 – ANOVA para os fatores relação solução ativadora por cinza volante e idade, resistência à flexão das misturas curadas a 85°C.	114
Tabela 38 – ANOVA para os fatores concentração molar e idade, resistência à flexão das misturas curadas a 85°C.....	116
Tabela 39 – ANOVA para os fatores relação solução ativadora por cinza volante e idade, resistência à flexão das misturas curadas a 85°C.	117
Tabela 40 – ANOVA para os fatores temperatura de cura e concentração molar, resultados de resistência à flexão - 1 dia.	120
Tabela 41 – ANOVA para os fatores temperatura de cura e relação solução ativadora por cinza volante, resistência à flexão - 1 dia.....	121
Tabela 42 – ANOVA para os fatores temperatura de cura e concentração molar, resistência à compressão - 1 dia.	122
Tabela 43 – ANOVA para os fatores temperatura de cura e relação solução ativadora por cinza volante, resistência à compressão - 1 dia.	123
Tabela 44 – ANOVA para os fatores temperatura de cura e concentração molar, resistência à flexão - 3 dias.....	128
Tabela 45 – ANOVA para os fatores temperatura de cura e relação solução ativadora por cinza volante, resistência à flexão - 3 dias.	129

Tabela 46 – ANOVA para os fatores temperatura de cura e concentração molar, resistência à compressão - 3 dias.	130
Tabela 47 – ANOVA para os fatores temperatura de cura e relação solução ativadora por cinza volante, resistência à compressão - 3 dias.	131
Tabela 48 – ANOVA para os fatores temperatura de cura e concentração molar, resistência à flexão - 7 dias.	133
Tabela 49 – ANOVA para os fatores temperatura de cura e relação solução ativadora por cinza volante, resistência à flexão - 7 dias.	134
Tabela 50 – ANOVA para os fatores temperatura de cura e concentração molar, resistência à compressão - 7 dias.	135
Tabela 51 – ANOVA para os fatores temperatura de cura e relação solução ativadora por cinza volante, resistência à compressão - 7 dias.	136
Tabela 52 – ANOVA para os fatores temperatura de cura e concentração molar, resistência à flexão - 28 dias.	138
Tabela 53 – ANOVA para os fatores temperatura de cura e relação solução ativadora por cinza volante, resistência à flexão - 28 dias.	139
Tabela 54 – ANOVA para os fatores temperatura e concentração molar, resistência à compressão - 28 dias.	140
Tabela 55 – ANOVA para os fatores temperatura de cura e relação solução ativadora por cinza volante, resistência à compressão - 28 dias.	142
Tabela 56 - Estimativa de $\text{CO}_2\text{-eq}$ para os insumos.	143
Tabela 57 – Consumo unitário dos insumos e emissão de CO_2 para as misturas avaliadas.	144
Tabela 58 - Comparação de emissão de CO_2 entre pasta de geopolímero e de cimento Portland com resistência à compressão de 25 MPa.	145
Tabela 59 - Memorial de cálculo das características de soluções com concentração molar de 8M.	178
Tabela 60 - Memorial de cálculo das características das soluções com concentração molar de 12M.	179
Tabela 61 - Memorial de cálculo das características das soluções com concentração molar de 16M.	181
Tabela 62 – Valores médios para as características das soluções de 8M, 12M e 16M.	183
Tabela 63 - Características dos corpos de prova da família "A".	185
Tabela 64 - Características dos corpos de prova da família "B".	186
Tabela 65 - Características dos corpos de prova da família "C".	186
Tabela 66 - Características dos corpos de prova da família "D".	187
Tabela 67 - Características dos corpos de prova da família "E".	187

Tabela 68 - Características dos corpos de prova da família "F".	188
Tabela 69 - Características dos corpos de prova da família "G".	188
Tabela 70 - Características dos corpos de prova da família "H".	189
Tabela 71 - Características dos corpos de prova da família "I".	189
Tabela 72 - Características dos corpos de prova da família "J".	190
Tabela 73 - Características dos corpos de prova da família "K".	190
Tabela 74 - Características dos corpos de prova da família "L".	191
Tabela 75 - Características dos corpos de prova da família "M".	191
Tabela 76 - Características dos corpos de prova da família "N".	192
Tabela 77 - Características dos corpos de prova da família "O".	192
Tabela 78 - Famílias agrupadas segundo composição.	193

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

[NaOH]: concentração molar de hidróxido de sódio
ABCP: Associação Brasileira de Cimento Portland
ABICLOR: Associação Brasileira da Indústria de Álcalis, Cloro e Derivados
ACI: American Concrete Institute
Ag: água
ANEEL: Agência Nacional de Energia Elétrica
ANOVA: Análise de variância
ANTT: Agência Nacional de Transportes
CIM: cimento
CV: cinza volante
CO_{2-eq}: dióxido de carbono equivalente
d_{CV}: massa específica da cinza volante
d_{SA}: massa específica da solução ativadora
GDL: graus de liberdade
HP: hidróxido de potássio
HS_(S): hidróxido de sódio em sua fração sólida
HS: hidróxido de sódio
I: Identificação do fator “idade”
IEA: International Energy Agency
IFA: Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung
M: Identificação do fator “molaridade” ou “concentração molar”
M: massa molecular do soluto
m: massa de soluto
m_{ag,e}: massa de água extra
m_{CV}: massa de cinza volante
ME: massa específica
m_{HS}: massa de solução de hidróxido de sódio
MK: metacaulim
MQ: média dos quadrados
m_{SS}: massa de solução de silicato de sódio
NANOTEC: Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil
PCTS: policiclotrissialato
PS: polissialato
PSDS: polissialatodissiloxo
PSS: polissialatossiloxo

S: Identificação do fator “relação solução ativadora por cinza volante”

SA: solução ativadora

SNIC: Sindicato Nacional da Indústria do Cimento

SQ: Soma dos quadrados

T: Identificação do fator “temperatura”

V: volume do balão volumétrico

τ : massa de soluto em relação à massa de solução (teor de sólidos)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	31
1.1	OBJETIVO	32
1.2	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	33
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA: GEOPOLÍMEROS	35
2.1	DEFINIÇÃO.....	35
2.2	CLASSIFICAÇÃO.....	38
2.3	CARACTERÍSTICAS DOS GEOPOLÍMEROS	39
2.4	MATERIAIS PRECURSORES	40
2.4.1	Cinza volante.....	41
2.4.1.1	Propriedades físicas	42
2.4.1.2	Propriedades químicas	43
2.4.2	Ativadores químicos	44
2.4.3	Emissão de CO₂ provenientes dos materiais precursores	45
2.4.3.1	Cinza volante	46
2.4.3.2	Hidróxido de sódio.....	47
2.4.3.3	Cimento Portland	48
2.5	MECANISMOS DE ATIVAÇÃO	48
2.6	OBTENÇÃO DOS GEOPOLÍMEROS	51
2.6.1	Parâmetros de dosagem.....	51
2.6.2	Parâmetros de cura	53
2.6.3	Informações complementares.....	56
2.7	APLICAÇÕES NA INDÚSTRIA DA CONSTRUÇÃO CIVIL	57
2.8	PANORAMA NACIONAL DE PESQUISAS EM GEOPOLÍMERO COMO MATERIAL DE CONSTRUÇÃO CIVIL.....	59
2.9	PANORAMA INTERNACIONAL DE PESQUISAS EM GEOPOLÍMERO COMO MATERIAL DE CONSTRUÇÃO CIVIL.....	61
2.10	CONSIDERAÇÕES FINAIS	66
3	PROGRAMA EXPERIMENTAL	69
3.1	PROGRAMA EXPERIMENTAL PRELIMINAR PARTE 1: MOLDES CILÍNDRICOS	69
3.1.1	Materiais precursores	70
3.1.2	Proporcionamento das misturas	70
3.1.3	Procedimento: amassamento, moldagem, cura e caracterização	72
3.1.4	Apresentação e discussão dos resultados preliminares	72
3.1.4.1	Quanto à mistura e moldagem das pastas.....	72
3.1.4.2	Quanto à cura térmica	73

3.1.4.3	Quanto ao tipo de forma e preparo das superfícies	74
3.1.4.4	Resultados de resistência à compressão	74
3.2	PROGRAMA EXPERIMENTAL PRELIMINAR PARTE 2:	
	MOLDES PRISMÁTICOS	75
3.2.1	Materiais precursores	76
3.2.2	Proporcionamento das misturas e cálculo das razões mássicas entre constituintes	76
3.2.3	Procedimento: amassamento, moldagem, cura e caracterização dos corpos de prova.....	79
3.2.4	Apresentação e discussão dos resultados preliminares	79
3.2.4.1	Quanto à segunda cura térmica.....	79
3.2.4.2	Quanto ao emprego das diferentes prensas	81
3.2.4.3	Quanto ao desenvolvimento de resistência ao longo do tempo	82
3.2.4.4	Quanto ao efeito da relação solução ativadora por cinza volante	83
3.3	PROGRAMA EXPERIMENTAL PRINCIPAL	85
3.3.1	Materiais precursores	88
3.3.1.1	Cinza volante	88
3.3.1.2	Ativador químico.....	91
3.3.2	Proporcionamento das misturas e razão mássica entre constituintes	91
3.3.3	Procedimento: amassamento, moldagem, cura e caracterização dos corpos de prova.....	93
3.3.4	Avaliação das propriedades mecânicas.....	96
3.3.5	Cálculo das emissões de CO_{2-eq}	98
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	99
4.1	RESULTADOS DE RESISTÊNCIA.....	100
4.1.1	Misturas curadas a 45°C.....	100
4.1.2	Misturas curadas a 65°C	106
4.1.3	Misturas curadas a 85°C	112
4.1.4	Avaliação individual para resultados de resistência - 1 dia	118
4.1.5	Avaliação individual para resultados de resistência - 3 dias	127
4.1.6	Avaliação individual para resultados de resistência - 7 dias	132
4.1.7	Avaliação individual para resultados de resistência - 28 dias	136
4.2	ESTIMATIVA DAS EMISSÕES DE CO₂.....	143

4.2.1	Custos para produção de pastas geopoliméricas e de cimento Portland.....	143
4.2.2	Comparação entre pasta geopolimérica e de cimento Portland	144
4.3	CONSIDERAÇÕES FINAIS	145
5	CONCLUSÕES.....	153
5.1	CONCLUSÕES PERTINENTES AO PROGRAMA EXPERIMENTAL PRELIMINAR.....	153
5.2	CONCLUSÕES PERTINENTES AO PROGRAMA EXPERIMENTAL PRINCIPAL	153
5.3	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	155
	REFERÊNCIAS	157
	APÊNDICE 1: PROCESSOS QUÍMICOS NA PRODUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO	169
	APÊNDICE 2: SOLUÇÃO ATIVADORA E COMPOSIÇÃO DAS MISTURAS	177
	APÊNDICE 3: CARACTERÍSTICAS DOS CORPOS DE PROVA	185

1 INTRODUÇÃO

O cimento Portland é o ligante mais comum utilizado para produção de concretos e argamassas, mas apresenta uma desvantagem devido ao impacto ambiental gerado pela grande liberação de dióxido de carbono (CO_2 , gás carbônico) durante a sua produção.

Durante a calcinação da sua matéria-prima, nomeadamente calcário e argila, até 1.450°C (BATTAGIN; BATTAGIN, 2010; SNIC; ABCP, 2010), pode ser emitido entre 0,821 a 1,113 tonelada de dióxido de carbono por tonelada de clínquer nos parques industriais nacionais (LIMA, 2010), sendo a média de 1 tonelada para as internacionais (DAVIDOVITS, 1991; PEDROSO, 2008).

A indústria cimenteira brasileira é considerada uma das mais eficazes em termos de emissões de gases de efeito estufa (SNIC; ABCP, 2010), porém a preocupação ambiental é uma constante, pois a presença em demasia de CO_2 , o principal gás de efeito estufa, pode elevar a temperatura da superfície terrestre e com isso provocar mudanças climáticas drásticas. Prevê-se que em 2030, mantendo a taxa de crescimento medida em 2008, o setor será responsável pela emissão de 2.820 milhões de toneladas de gás carbônico (PEDROSO, 2008).

Portanto, torna-se necessário o emprego de tecnologias sustentáveis. Uma opção em notável avanço é o geopolímero, obtido da policondensação, ou polimerização inorgânica, de minerais aluminossilicatos em ambiente altamente alcalino. Tal processo permite transformar estruturas vítreas em compósitos compactos com propriedades cimentantes (PALOMO; GRUTZECK; BLANCO, 1999).

Como fonte dos referidos minerais aluminossilicatos existem diversos resíduos industriais, com destaque para a cinza volante proveniente de usinas termoeletricas e que, tradicionalmente, vem sendo empregada na produção do cimento Portland, por ser capaz de diminuir o consumo de clínquer, dos combustíveis fósseis e, consequentemente, as emissões de CO_2 . Trata-se de uma solução ambientalmente correta que contribui para a redução de passivos ambientais (SNIC; ABCP, 2010).

Os geopolímeros, contudo, permitem transformar este resíduo industrial em um novo material ligante, livre de calcário e argila, conferindo-lhe uma aplicação ainda mais atrativa ecologicamente.

A literatura aponta, ainda, características que os tornam competitivos, como resultados expressivos de resistência à compressão, baixa fissuração, baixa permeabilidade e maior resistência ao ataque de ácidos ou outros agentes agressivos (HARDJITO; RANGAN, 2005).

Porém, a qualidade do produto final depende fundamentalmente da matéria-prima e do processo de fabricação adotado, de modo que um estudo específico com materiais disponíveis em cada região se faz necessário para compreender o produto final e tornar viável a sua aplicação.

Tendo em vista as vantagens técnicas, ambientais e econômicas do emprego de resíduos ativados alcalinamente, além dos crescentes avanços no tema divulgados em centros de pesquisa do mundo inteiro, aliado ao fato da disponibilidade de cinza volante graças a uma parceria com a empresa Tractebel Energia, surgiu a necessidade de iniciar esta nova linha de pesquisa no grupo do Laboratório de Aplicações de Nanotecnologia em Construção Civil, NANOTEC.

Assim como Memon et al.(2011), acredita-se que o desenvolvimento de geopolímeros é um grande progresso por agregar valor a materiais de construção a base de rejeitos industriais, ambientalmente amigáveis e com similar comportamento mecânico quando comparado à tecnologia tradicional.

Esta Dissertação relata os resultados de pesquisa exploratória, inserida em contexto de novos materiais de alto desempenho e sustentáveis, com muitas possibilidades de estudo e aplicação.

1.1 OBJETIVO

O objetivo principal desta Dissertação de Mestrado foi desenvolver um material geopolimérico a partir da ativação alcalina da cinza volante com hidróxido de sódio.

Para atingir o objetivo geral, estipularam-se os seguintes objetivos específicos:

- (i) Definir, com base em resultados de resistência à flexão e compressão:
 - a. A concentração molar adequada de hidróxido de sódio;
 - b. A relação mássica adequada entre a solução ativadora e a cinza volante;
 - c. A temperatura de cura adequada;
- (ii) Acompanhar a evolução de resistência à flexão e compressão ao longo tempo, com 1, 3, 7 e 28 dias.

1.2 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta Dissertação contém cinco capítulos, estruturados conforme se descreve.

O Primeiro Capítulo introduz o cenário em que a presente Pesquisa está inserida e justifica-se a importância do tema escolhido. Os objetivos pretendidos, tanto em nível geral quanto específico, são enunciados.

O Capítulo Dois apresenta a revisão de literatura de Geopolímeros. São abordados tópicos relacionados à terminologia, a policondensação bem como os mecanismos de ativação. Muitos são os materiais de partida que podem ser utilizados, mas este capítulo foca na descrição da cinza volante e da solução ativadora de hidróxido de sódio. Discorre-se, também, sobre fatores que influenciam o desempenho final do geopolímero. Com o intuito de demonstrar as evoluções do tema, são citadas algumas pesquisas realizadas no Brasil e no Exterior.

O programa experimental, descrito no Capítulo Três, foi conduzido em duas fases: preliminar e principal. Na etapa preliminar executaram-se testes de composição, técnicas de moldagem e cura, que serviram de base para delinear o projeto principal desta Dissertação. Os materiais utilizados são mencionados, descreve-se o procedimento para a produção do geopolímero e como é conduzida a análise dos resultados.

No Capítulo Quatro, os resultados obtidos de resistência à flexão e compressão são apresentados e discutidos. Primeiramente tratam-se os valores médios de resistência agrupados segundo a temperatura de cura e verifica-se por análise de variância e comparação múltipla de médias, o efeito dos parâmetros de dosagem (concentração molar e relação solução ativadora por cinza volante) e idade no desempenho mecânico. Analogamente, procede-se para cada idade ensaiada, verificando a interação entre os parâmetros de dosagem e de cura. Uma breve comparação com cimento Portland em relação às emissões de gás carbônico é descrita.

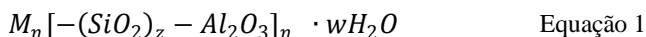
Ao final, no Capítulo Cinco, sintetizam-se os principais resultados apresentados no capítulo anterior, buscando identificar uma resposta ou padrão de comportamento, que permitiram atender aos objetivos estipulados e, com isso, elaborar as conclusões decorrentes do Programa Experimental. Também são sugeridos tópicos para estudos futuros.

Nos Apêndices são apresentados detalhes de composição da solução ativadora e das misturas, características individuais dos corpos de prova e seus valores de resistência.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA: GEOPOLÍMEROS

2.1 DEFINIÇÃO

Geopolímeros são produtos aluminossilicatos oriundos de policondensação, um tipo de polimerização inorgânica, que ocorre em meio alcalino (DAVIDOVITS, 1991; DAVIDOVITS, 1999; HARDJITO e RANGAN, 2005). Trata-se de um aglomerado de zeólitas nanocristalinas unidas entre si por uma fase gel amorfa (PROVIS; LUKEY; VAN DEVENTER, 2005). O produto formado não possui composição estequiométrica bem definida, mas pode ser representado empiricamente pela Equação 1 (DAVIDOVITS, 1991; DAVIDOVITS, 1994b; DAVIDOVITS, 1999), onde M é um metal alcalino ou alcalino-terroso, n é o grau de polimerização, z tem valor 1, 2 ou 3 e w é o número de moléculas de água.



Embora sejam materiais inovadores baseia-se em um princípio muito antigo, possivelmente o mesmo dos concretos e argamassas da época das pirâmides do Egito (DAVIDOVITS, 1984). Todavia, questões sobre a natureza das reações ou de seus produtos, com foco nas propriedades químicas e físicas, começaram a ser investigadas apenas na década de 50/60 pela equipe do pesquisador russo Victor Glukhovsky (VAN JAARSVELD; VAN DEVENTER; LORENZEN, 1997; MAZZA, 2010; SANTA, 2012). Posteriormente, o termo “geopolímero” foi consagrado pelo pesquisador francês Joseph Davidovits, em 1976 (DAVIDOVITS, 1999). Esses e outros trabalhos foram compilados por Davidovits (1999), Roy (1999), Shi, Krivenko e Roy (1999), Mazza (2010), Geo-Pol (200-) e apresentam-se na Tabela 1, à qual se acrescentaram artigos e patentes mencionados neste capítulo de Revisão Bibliográfica.

Tabela 1 – Levantamento cronológico de artigos, patentes, relatórios e teses internacionais (continua).

AUTOR	ANO	TÍTULO	DESCRIÇÃO
Glukhovsky	1959	Soil silicate	Publicação sobre cimentos alcalinos, em Gostroiizdat Publish (Comitê Estatal de Publicação), USSR
Glukhovsky	1965	Soil silicate: Their properties, technology and manufacturing and fields of applications	Tese de Doutorado, sobre cimentos alcalinos, Instituto de Engenharia Civil, Kiev, USSR
Davidovits	1972	Sintered composite panels	Primeira patente em policondensação com caulim e hidróxido de sódio (SILIFACE®)
Davidovits	1975	Agglomerating compressible mineral materials in the form of powder, particles, or fibers	Primeira patente em polissialato a base de sódio
Davidovits	1976	Solid phase synthesis of mineral blockpolymer by low temperature polycondensation of alumino-silicate polymers	Artigo publicado em Simpósio da IUPAC, com proposta de terminologia da química de sialatos e criação do termo “geopolímero”
Davidovits e Sawyer	1985	Early high-strength mineral polymer	Patente em polissialato a base de sódio e potássio a partir de escória granulada de alto forno e cimento Portland (PYRAMENT®)
Deja e Malolepsy	1989	Investigação da resistência ao ataque de cloretos	Artigo publicado em Simpósio do ACI
Davidovits	1989	Ceramic-Ceramic composite material and production method	Patente sobre o desenvolvimento de método para solidificação e disposição de resíduos (GEOPOLYMITE®)

Tabela 1 (continuação) – Levantamento cronológico de artigos, patentes, relatórios e teses internacionais.

AUTOR	ANO	TÍTULO	DESCRIÇÃO
Palomo; Grutzeck e Blanco	1999	Alkali-activated fly ash: A cement for the future	Artigo em revista para produção de aglutinante a partir da ativação alcalina de escória de alto forno para total substituição do cimento Portland em concreto
Van Jaarsveld	2000	The Physical and chemical characterization of fly ash-based geopolymers	Tese de Doutorado. Universidade de Melbourne, Austrália
Phair	2001	Compositional effects and microstructure of fly ash-based geopolymers	Tese de Doutorado. Universidade de Melbourne, Austrália
Hardjito e Rangan	2005	Development and properties of low- calcium fly ash-based geopolymer concrete	Relatório técnico, Universidade Tecnológica de Curtin, Austrália
Provis	2006	Modeling the formation of geopolymers	Tese de Doutorado. Universidade de Melbourne, Austrália
Sindhunata	2006	A Conceptual model of geopolymerisation	Tese de Doutorado. Universidade de Melbourne, Austrália
Wallah e Rangan	2006	Low-calcium fly ash- based geopolymer concrete: long-term properties	Relatório técnico, Universidade Tecnológica de Curtin, Austrália
Rees	2007	Mechanisms and kinetics of gel formation in geopolymers	Tese de Doutorado. Universidade de Melbourne, Austrália

Fonte: Adaptado de Davidovits (1999); Roy (1999); Shi, Krivenko e Roy (1999); Mazza (2010); Geo-Pol (200-).

Quanto às pesquisas nacionais, o portal Geo-Pol e a Dissertação de Mazza (2010) citam trabalhos de Mestrado e Doutorado desenvolvidos no Brasil, apresentados na Tabela 2.

Tabela 2–Levantamento cronológico de dissertações e teses nacionais.

AUTOR	ANO	TÍTULO	DESCRIÇÃO
Barbosa	1999	Síntese e caracterização de polissialatos	Tese de Doutorado, IME
Silva	2000	Reforço e fratura em compósitos de matriz álcali-ativada	Tese de Doutorado, IME
Thomaz	2000	Concreto geopolimérico	Dissertação de Mestrado, IME
Barbosa	1999	Síntese e caracterização de polissialatos	Tese de Doutorado, IME
Silva	2000	Reforço e fratura em compósitos de matriz álcali-ativada	Tese de Doutorado, IME
Thomaz	2000	Concreto geopolimérico	Dissertação de Mestrado, IME
Dias	2001	Cimentos geopoliméricos: Estudo de agentes químicos agressivos, aderência e tenacidade à fratura	Tese de Doutorado, IME
Cuiabano	2002	Comportamento Térmico de Cimento Geopolimérico	Dissertação de Mestrado, IME
Marinho	2004	Desenvolvimento de pastas geopoliméricas para cimentação de poços de petróleo	Tese de Doutorado, UFRN
Souza	2005	Geopolímeros à base de resíduos industriais.	Tese de Doutorado, IME
Vargas	2006	Cinza volante álcali-ativadas para obtenção de aglomerantes especiais	Tese de Doutorado, UFRGS
Melo	2011	Síntese e caracterização de geopolímeros contendo filito	Dissertação de Mestrado, IME
Santa	2012	Desenvolvimento de geopolímeros a partir de cinzas pesadas oriundas da queima do carvão mineral e metacaulim sintetizado a partir de resíduo da indústria de papel	Dissertação de Mestrado, UFSC

Fonte: Adaptado de Mazza (2010); Geo-Pol (200-); Geo-Pol (200-a).

2.2 CLASSIFICAÇÃO

Os geopolímeros são classificados segundo a razão atômica entre silício (Si) e alumínio (Al) em três grupos: polissialato (M-PS), polissialatossiloxo (M-PSS), polissialatodissiloxo (M-PSDS). As representações empíricas da unidade repetidora e abreviações são propostas na Tabela 3, em que *M* é um cátion monovalente (geralmente

potássio ou sódio) e n é o grau de policondensação (DAVIDOVITS; DAVIDOVICS; DAVIDOVITS, 1994; DAVIDOVITS, 1999).

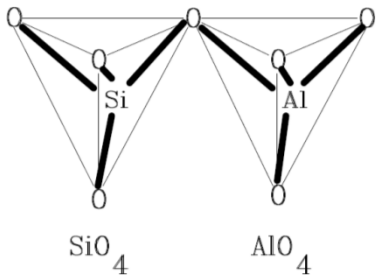
Tabela 3 - Famílias de geopolímeros de aluminossilicato.

NOME	Si:Al	UNIDADE REPETIDORA	ABREVIACÃO
Polissialato	1:1	$M_n - (Si - O - Al - O)_n -$	(M)-PS
Polissialatos-siloxo	2:1	$M_n - (Si - O - Al - O - Si - O)_n -$	(M)-PSS
Polissialato-dissiloxo	3:1	$M_n - (Si - O - Al - O - Si - O - Si - O)_n -$	(M)-PSDS

Fonte: Davidovits; Davidovics; Davidovits (1994); Davidovits (1999).

O “sialato” é unidade base e abreviação para silico-oxo-aluminato, cuja rede consiste em tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados entre si pelo compartilhamento de oxigênio, como pode ser visualizado na Figura 1 (DAVIDOVITS, 1991). Os cátions alcalinos atuam como balanceadores de carga do AlO_3^- e SiO_4^- e conferem estabilidade (DAVIDOVITS, 1991; REPETTE, 2010). É formada uma estrutura polimérica com ligações do tipo Al-O-Si, devido ao número de coordenação do alumínio, 4, pois nessa configuração apresenta mais energia livre do que Al-O-Al e Si-O-Si separadamente (VAN JAARSELD; VAN DEVENTER; LORENZEN, 1998).

Figura 1 - A unidade sialato.



Fonte: Davidovits (1991).

2.3 CARACTERÍSTICAS DOS GEOPOLÍMEROS

Através da geopolimerização são desenvolvidas características parecidas às do cimento Portland, com o diferencial de apresentar benefícios econômicos e ambientais decorrentes do emprego de resíduos industriais associado à confecção de cimento alternativo. As fontes de

produção do clínquer são preservadas e há menor consumo de energia e emissão de dióxido de carbono, por não necessitar da calcinação do calcário e argila (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2005).

Os geopolímeros possuem alta resistência à compressão (VAN JAARSVELD; VAN DEVENTER; LORENZEN, 1997; XU; VAN DEVENTER, 2003; PALOMO; ALONSO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2004; DUXSON et al., 2007), principalmente às primeiras idades (HARDJITO; RANGAN, 2005). Aliada a baixa permeabilidade (VAN JAARSVELD; VAN DEVENTER; LORENZEN, 1997) tem-se um material com considerável resistência ao ataque de ácidos (DAVIDOVITS, 1994a; VAN JAARSVELD; VAN DEVENTER; LORENZEN, 1997; DAVIDOVITS, 2002; XU; VAN DEVENTER, 2003; DUXSON et al., 2007; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al., 2008). Apresenta, ainda, resistência ao fogo (XU; VAN DEVENTER, 2003; DUXSON et al., 2007; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ et al., 2008), baixa condutividade térmica (DUXSON et al., 2007) e estabilidade em até 1250°C, sendo um material não combustível (DAVIDOVITS, 1994a).

No que tange às propriedades do estado fresco, a viscosidade de uma mistura de cinza volante e solução ativadora é elevada o suficiente para prevenir a segregação das partículas, sem inviabilizar a moldagem. Pode ser aumentada incorporando-se maior teor dos álcalis da mistura (VAN JAARSVELD; VAN DEVENTER, 1999) ou reduzindo-se a temperatura do silicato alcalino, quando presente (SILVERSTRIM et al., 1997).

O tempo de pega pode ser controlado a partir da sequência de adição dos materiais (DAVIDOVITS, 1982) e da dosagem de sílica e líquido alcalino (VAN JAARSVELD; VAN DEVENTER; LORENZEN, 1997; DUXSON et al., 2007), em um período de 2 a 5 horas sem prejuízo da resistência à compressão (PALOMO; ALONSO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2004).

Portanto, além da sua capacidade aglutinante, o cimento geopolimérico apresenta diversas propriedades físicas e químicas as quais aliadas às condições de síntese tornam promissora a geopolimerização de resíduos industriais (VAN JAARSVELD; VAN DEVENTER; LORENZEN, 1997).

2.4 MATERIAIS PRECURSORES

As principais fontes de silício e alumínio para geopolímeros são o caulim (DAVIDOVITS, 1976; GRANIZO; BLANCO, 1998; BARBOSA; MACKENZIE; THAUMATURGO, 2000; XU; VAN

DEVENTER, 2003), metacaulim (PALOMO et al., 1999; XU; VAN DEVENTER, 2000; PEREIRA et al., 2005; PEREIRA; SILVA; THAUMATURGO, 2006; MAURI et al., 2009; MAZZA, 2010; SANTA, 2012), cinza volante (KATZ, 1998; PALOMO; GRUTZECK; BLANCO, 1999; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO; CRIADO, 2005; HARDJITO; RANGAN, 2005; PANIAS; GIANNOPOULOU; PERRAKI, 2007; KOMLJENOVÍČ; BAŠČAREVIĆ; BRADIĆ, 2010; TEMUJIN; RIESSEN; MACKENZIE, 2010; DIAZ-LOYA; ALLOUCHE; VAIDYA, 2011), cinza pesada (BLISSARI et al., 2011), pozolanas (BONDAR; LYNDSEY; RAMEZANIANPOUR, 2005; BONDAR et al., 2011), minerais naturais diversos (XU; VAN DEVENTER, 2000) e escória de alto-forno (JOHN, 1995; WANG; SCRIVENER, 1995; BAKHAREV; SANJAYAN; CHENG, 2000; OH et al., 2010).

Destes, os mais utilizados são o metacaulim, a cinza volante e a escória de alto-forno (REPETTE, 2010), sendo que alguns grupos de pesquisa optam pelo metacaulim devido à melhor dissolução no meio alcalino, facilidade de controle da razão Si/Al e coloração branca, embora devido ao custo elevado não seja recomendado para o emprego em massa (HARDJITO e RANGAN, 2005).

Assim, a cinza volante torna-se uma fonte atrativa. Quanto ao tipo, é conveniente que contenha baixo teor de cálcio (SILVERSTRIM et al., 1997), pois o excesso pode interferir negativamente na polimerização e alterar a microestrutura (HARDJITO; RANGAN, 2005).

No que diz respeito à solução ativadora, ou líquido alcalino, podem ser empregados hidróxidos de sódio ou potássio (DAVIDOVITS, 1976; GRANIZO; BLANCO, 1998; KATZ, 1998; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO; CRIADO, 2005; HARDJITO; RANGAN, 2005; PEREIRA et al., 2005; MAURI et al., 2009), combinados com seu silicato (DAVIDOVITS, 1999; PALOMO et al., 1999; PALOMO; GRUTZECK; BLANCO, 1999; BARBOSA; MACKENZIE; THAUMATURGO, 2000; XU; VAN DEVENTER, 2000; HARDJITO; RANGAN, 2005; BONDAR et al., 2011a).

2.4.1 Cinza volante

A cinza volante é empregada como ligante responsável pela formação da pasta geopolimérica, capaz de aglutinar agregados com ou sem o uso de aditivos, a partir dos tradicionais métodos de obtenção do concreto a base de cimento Portland (HARDJITO; RANGAN, 2005).

É definida como um resíduo fino não perigoso proveniente da queima do carvão mineral e transportado através dos gases de combustão para o sistema de remoção de partículas, ficando retidas nos precipitadores eletrostáticos ou filtros (ACI, 2000; TRACTEBEL, 2012).

Como material de construção civil, costuma ser utilizada em substituição parcial do cimento Portland na forma de fíler, sendo capaz de melhorar a trabalhabilidade de misturas devido ao formato esférico de suas partículas (HARDJITO; RANGAN, 2005); ou como adição mineral na fabricação de cimento pozolânico (MALLMANN, 1996; SNIC; ABCP, 2010). Nesta Dissertação, todavia, propõe-se a substituição total, por ação da ativação alcalina com hidróxido de sódio.

2.4.1.1 Propriedades físicas

As partículas da cinza são tipicamente esféricas e seu tamanho depende do grau de pulverização do carvão, do processo térmico envolvido e do tipo de filtro instalado na estação (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2003).

Geralmente são mais finas que o calcário e o cimento Portland, na faixa de 1 μm a 150 μm (HARDJITO; RANGAN, 2005), com um diâmetro médio, D50, variando de 10 μm (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2005) a 65 μm (DIAZ-LOYA; ALLOUCHE; VAIDYA, 2011) e 75 μm (PANIAS; GIANNOPOULOU; PERRAKI, 2007).

Grãos mais finos favorecem melhores taxas de dissolução e formação do gel (VAN JAARSELD; VAN DEVENTER; LORENZEN, 1998), além de serem mais reativos e com tendência de apresentar menor teor de carbono (HARDJITO; RANGAN, 2005). Em contrapartida, quanto maior o diâmetro das partículas, maior a ocorrência de poros e menor a massa específica (ACI, 2003).

Da combinação de partículas finas, inferiores a 0,5 μm , e melhor dissolução, obtêm-se resultados semelhantes com quantidades inferiores de materiais precursores (XU; VAN DEVENTER, 2000). Nem todo Si-Al é dissolvido, tal que as partículas sólidas remanescentes atuam como reforço da matriz (PALOMO et al, 1992¹ apud XU e VAN DEVENTER, 2000).

¹PALOMO, A.; MACIAS, A.; BLANCO, M.T; PUERTAS, F. Physical, chemical and mechanical characterization of geopolymers. In: *Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement*, p. 505-511, 1992.

2.4.1.2 Propriedades químicas

Do ponto de vista químico, a cinza volante é uma combinação de fases cristalinas e amorfas, constituída principalmente por quatro óxidos: sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3), hematita (Fe_2O_3) e cal (CaO), sendo os três primeiros ácidos que reagem com os álcalis do ativador. A fração dos óxidos reativos pode indicar um rápido desenvolvimento de resistência em baixa temperatura (XIE; XI, 2001).

A sílica é o principal constituinte do precursor geopolimérico e, portanto, em maior quantidade tem-se melhor resistência mecânica, desde que esteja disponível na forma de sílica reativa (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2003).

A hematita está associada à massa específica da cinza volante, embora esta mesma propriedade possa ser reduzida por efeito de maior teor de carbono. Este, dado por CO_2 , indica a quantidade de material inerte, favorece o aumento da relação líquido/sólido da mistura (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2003), prejudica a resistência à compressão e aumenta a porosidade do grão (VAN JAARSVELD; VAN DEVENTER; LUKEY, 2003).

Outro óxido que merece atenção é a cal, CaO (VAN JAARSEL; VAN DEVENTER; LORENZEN, 1998; XU; VAN DEVENTER, 2000; VAN JAARSVELD; VAN DEVENTER; LUKEY, 2003). Alguns autores, conforme indica a pesquisa bibliográfica de Provis, Lukey e Van Deventer (2005) e Diaz-Loya, Allouche e Vaidya (2011), além do estudo experimental de Chindaprasirt, Rattanasak e Taebuanhuad (2013), observaram que o cálcio presente na mistura pode reagir com os silicatos e aluminatos, paralelamente à formação do gel, formando silicatos de cálcio hidratados e aluminatos de cálcio, parecidos aos encontrados na pasta hidratada de cimento Portland, e podem contribuir no desenvolvimento de maiores resistências. Porém, ainda não existe concordância sobre sua ação na resistência do geopolímero, pois o excesso de cálcio interfere negativamente na polimerização (HARDJITO; RANGAN, 2005).

Sabe-se que a composição química varia tanto para lotes de mesma matéria-prima quanto para fontes diferentes dispersas pelo mundo inteiro, em função da origem do carvão mineral, procedimentos de coleta (ACI, 2003; HARDJITO; RANGAN, 2005), métodos de combustão e o próprio formato das partículas (HARDJITO; RANGAN, 2005), o que torna complexo o estudo da influência de determinado óxido no comportamento mecânico do geopolímero. Contudo, em um trabalho experimental de caracterização da cinza volante e verificação do potencial de reatividade, Fernández-Jiménez e Palomo (2003)

identificaram teores ideais de carbono, hematita, sílica reativa e porcentagem de partículas finas, apresentados na Tabela 4. Os autores não mencionam a alumina e óxido de cálcio.

Tabela 4 - Teores ideais que favorecem a ativação alcalina da cinza.

CARACTERÍSTICA	FAIXA IDEAL
Teor de carbono (CO_2)	< 5%
Teor de hematita (Fe_2O_3)	< 10%
Teor de sílica reativa (SiO_2)	40% a 50%
Porcentagem de partículas inferiores a 45 μm	80% a 90%

Fonte: Fernández-Jiménez; Palomo (2003).

2.4.2 Ativadores químicos

As soluções ativadoras são constituídas de metal alcalino ou alcalino-terroso (ambos representados pela letra M) e classificadas quanto à sua natureza a partir da composição química, em (PINTO, 2006):

- Álcalis cáusticos ou hidróxidos: MOH ;
- Sais não silicatos fracamente ácidos: M_2CO_3 , M_2SO_3 , M_3PO_4 , MF ;
- Silicatos: $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$;
- Aluminatos: $\text{M}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$;
- Aluminossilicatos: $\text{M}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2-6)\text{SiO}_2$;
- Sais não silicatos fortemente ácidos: M_2SO_4 .

Os mais utilizados são constituídos de sódio: hidróxido de sódio (NaOH), carbonato de sódio (Na_2CO_3), silicato de sódio ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$) e sulfato de sódio (Na_2SO_4), embora reagentes a base de potássio possam apresentar maior potencial de reação (SHI; KRIVENKO; ROY, 2006; BONDAR et al, 2011) devido ao tamanho superior do átomo e a tendência de associação com maior número de moléculas de água (VAN JAARSVELD; VAN DEVENTER, 1999). Há casos, todavia, que o potássio mostrou-se prejudicial em relação ao hidróxido de sódio (KOMLJENOVÍĆ; BAŠČAREVIĆ; BRADIĆ, 2010).

A natureza da solução ativadora pode influenciar no desenvolvimento da resistência do geopolímero (PALOMO; GRUTZECK; BLANCO, 1999; XU; VAN DEVENTER, 2000; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2005; HARDJITO; RANGAN, 2005; CRIADO et al., 2007; PANIAS; GIANOPOULOU; PERRAKI, 2007; KOMLJENOVÍĆ; BAŠČAREVIĆ; BRADIĆ, 2010), bem como a

quantidade de íons hidroxilas (KATZ, 1998; PALOMO; GRUTZECK; BLANCO, 1999; PALOMO; ALONSO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2004; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2005; PANIAS; GIANNOPOULOU; PERRAKI, 2007), que são responsáveis por quebrar as ligações entre Si-O-Si, Si-O-Al e Al-O-Al, presentes na fase vítrea da cinza volante, para formar os grupos Si-OH e Al-OH e, posteriormente, condensar-se originando o gel aluminossilicato (VAN JAARSELD; VAN DEVENTER; LORENZEN, 1998; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2005).

Portanto, um aumento na concentração molar da solução resulta em geopolímeros com forte aderência da fase gel (XU; VAN DEVENTER, 2003) e consequente maior resistência mecânica (KATZ, 1998; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2005). Porém, parece existir uma dosagem ótima para a concentração de hidroxilas, a partir da qual o excesso pode causar perda de resistência (PALOMO; GRUTZECK; BLANCO, 1999), além de necessitar mais tempo ou temperatura para evaporar o excesso de água em decorrência da maior viscosidade da solução (XU e VAN DEVENTER, 2002² apud XU e VAN DEVENTER, 2003).

Nesta Dissertação, optou-se pelo hidróxido de sódio, por questões financeiras e por existir um maior consentimento sobre os efeitos deste na geopolimerização. Comercialmente conhecido como soda cáustica, é disponibilizado em flocos, pós ou pérolas (SHI; KRIVENKO; ROY, 2006). Trata-se um sólido branco, higroscópico, inorgânico, solúvel em água, com massa molar de 40,00 g/mol, ponto de fusão a 1.390°C. A 20°C apresenta massa específica de 2,13 g/cm³, coeficiente de solubilidade de 1.090 g/L e pH igual a 14 para uma concentração de 50 g/L (IFA, 2012).

2.4.3 Emissão de CO₂ provenientes dos materiais precursores

Os geopolímeros surgiram como alternativa ao cimento Portland para diminuição de CO₂ por reduzir o consumo de clínquer na produção, mas principalmente por permitir o emprego de resíduos industriais não alocados.

Com o objetivo de fundamentar esta assertiva, há pesquisas internacionais voltadas à avaliação ambiental dos materiais precursores

²XU, H.; VAN DEVENTER, J.S.J. Factors affecting the geopolymerisation of alkali-feldspars. **Minerals & Metallurgical Processing**, v. 19, n.4, p. 209-214, 2002.

de concreto geopolimérico e tradicional para comparar emissões de produtos com mesmo nível de resistência (HABERT; LACAILEERIE; ROUSSEL, 2011; TURNER; COLLINS, 2013).

Analogamente, propõe-se um levantamento de dados de literatura nacionais para posteriormente estimar fatores de emissão de gás carbônico para os materiais consumidos e comparar à mistura de cimento Portland com mesmo desempenho mecânico.

Sabe-se que uma análise completa do concreto compreende três etapas principais: a produção dos materiais constituintes, a produção do concreto (incluindo transporte dos materiais até a central de produção, a confecção da mistura e o transporte até o local de aplicação) e o comportamento da estrutura moldada (moldagem, tempo de serviço e demolição). No entanto, é possível uma avaliação parcial contemplando apenas a produção dos materiais, em função da complexidade das atividades seguintes, como por exemplo, gastos com transporte, cujas emissões variam com a distância percorrida, tipo de combustível e tipo de veículo, entre outros (HABERT; LACAILLERIE; ROUSSEL, 2011).

Por este motivo, concentram-se nas atividades que podem ser consideradas equivalentes em todas as matérias-primas envolvidas, ou seja, são levantados dados relacionados apenas ao processo de obtenção do material, tal que o transporte e a demanda energética para promover a cura térmica não são apresentados, conforme se discorre na sequência.

2.4.3.1 Cinza volante

A cinza volante, também chamada de cinza leve, está disponível em diversas regiões do mundo, devido ao uso frequente de carvão mineral em usinas termoelétricas para geração de energia (ACI, 2003; ASTM, 2012). Segundo dados da *International Energy Agency*, IEA (2008), citado pela Agência Nacional de Energia Elétrica, ANEEL (2008), o carvão é o principal combustível para geração de energia elétrica no mundo, correspondente a 41% da produção total, contra 6% do petróleo, 20% do gás natural, 15% nuclear e 16% proveniente das hidroelétricas. No Brasil, devido a menor quantidade de jazidas o seu emprego é inferior e corresponde a aproximadamente 1,5% da matriz energética nacional.

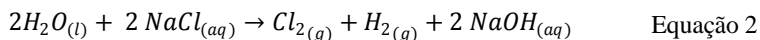
A queima do carvão libera cerca de 30% a 35% do total das emissões de CO₂ provenientes da geração de energia elétrica, contudo há investimentos para a elaboração de tecnologias limpas para reduzir a emissão de gás carbônico durante o processo industrial (ANEEL, 2008). No campo de novos materiais de construção civil, diversas pesquisas

visam desenvolver produtos capazes de diminuir ou reduzir as emissões (CRIADO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2010).

No caso da Usina Termelétrica de Jorge Lacerda, pertencente ao maior complexo termelétrico da América Latina (LICKS; PIRES, 2010) e fornecedora do material utilizado nesta Dissertação, em 2011 foram emitidos 3.787.716 toneladas de CO₂, o correspondente a 1,02 toneladas por MWh de energia gerado e o volume de cinza leve coletado corresponde a 86% do volume total de resíduos gerados na planta (TRACTEBEL ENERGIA, 2012).

2.4.3.2 Hidróxido de sódio

O hidróxido de sódio é obtido da eletrólise da salmoura. Trata-se de um processo de mudança química provocada pela aplicação de energia elétrica. A diferença de potencial elétrico favorece a movimentação dos íons e são produzidos no ânodo cloro gasoso (Cl_{2(g)}), e no cátodo o hidróxido de sódio (NaOH) e hidrogênio gasoso (H_{2(g)}), conforme a equação geral 2 (GILLESPIE; HUMPHREYS; BAIRD, 1986). Ao final do processo produz-se 1 tonelada de cloro para 1,13 toneladas de soda (ABICLOR; GVCONSULT, 2005).



O processo é conduzido em células eletrolíticas³ de mercúrio, diafragma ou membrana, as quais diferem entre si pela pureza do produto final e pelo consumo de energia (ABICLOR; GVCONSULT, 2005), que pode variar entre 2,8 MWh/t a 3,6 MWh/t (ABICLOR, 2010).

De acordo com Inventário publicado pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação, entre os meses de março de 2012 e 2013, o fator médio de emissão foi 0,08 tCO₂/MWh (MCT, 2013). Assim, em uma situação ideal, sem a quantificação de perdas provenientes da eficiência dos equipamentos, estima-se que para produzir 1 tonelada de soda, assumindo o consumo médio de 3,1 MWh/t, podem ser liberados **0,248 tCO₂-eq**.

3 Mais informações sobre os processos químicos para obtenção do hidróxido de sódio e a destinação de coprodutos constam no *APÊNDICE 1: Processos químicos na produção de hidróxido de sódio*.

2.4.3.3 Cimento Portland

Com dados da indústria nacional e considerando-se as emissões relativas ao consumo de energia nas etapas do processo e à descarbonatação do calcário, Lima (2010) estimou um CO₂ equivalente de **0,659 tonelada por tonelada de cimento**, sendo este o valor considerado para os cálculos posteriores. Corrobora-se com o apresentado por Agopyan e John (2011), os quais estimaram com informações de literatura uma emissão nacional média de 0,5 t.

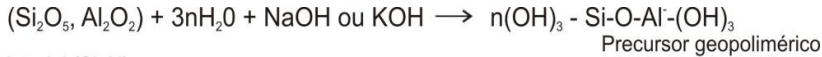
2.5 MECANISMOS DE ATIVAÇÃO

A geopolimerização baseia-se na química da ativação alcalina de materiais inorgânicos (KHALE; CHAUNDHARY, 2007), cuja alcalinidade elevada se faz necessária para dissolver o silício e alumínio, por hidrólise da superfície das partículas (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO; CRIADO, 2005; DUXSON et al., 2007; KHALE; CHAUNDHARY, 2007). Quando a dissolução de silício não ocorre à velocidade desejada, são incorporados silicatos solúveis para aumentar artificialmente sua concentração e disponibilidade. Os íons metálicos alcalinos sejam K⁺, Na⁺ ou Ca²⁺ atuam como balanceadores de carga e catalisadores da reação (VAN JAARSVELD; VAN DEVENTER; LORENZEN, 1997).

Tem-se um processo exotérmico, que compreende etapas de dissolução dos sólidos reagentes, transferência das espécies dissolvidas da superfície dos sólidos para uma fase gel (denominada gelação ou nucleação), seguida de reorganização, polimerização e enrijecimento (DAVIDOVITS, 1999; XU; VAN DEVENTER, 2003).

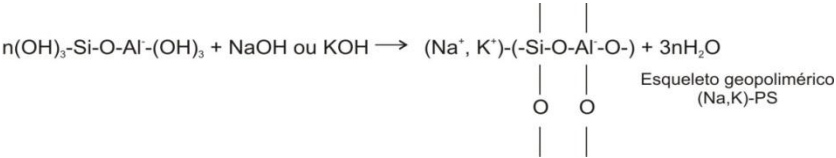
Estudos indicam que os produtos gerados começam a se acumular durante o período de indução, no qual existe considerável liberação de calor. A estrutura é então condensada com grande salto exotérmico e surge um material cimentício com estrutura fracamente ordenada, mas com elevada resistência (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO; CRIADO, 2005). O principal produto desta reação é um gel aluminossilicato amorfo, denominado precursor geopolimérico (PALOMO; GRUTZECK; BLANCO, 1999; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO, 2005; CRIADO et al., 2007).

Na Figura 2 apresenta-se o modelo conceitual proposto inicialmente por Glukhovsky e adaptado por Duxson, et al. (2007). O esquema de formação do material geopolímero polissialato e polissialatossiloxo é elaborado por Davidovits (1991) nas Equações 3, 4, 5 e 6, respectivamente.

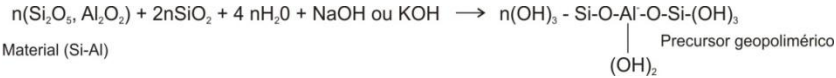


Material (Si-Al)

Equação 3

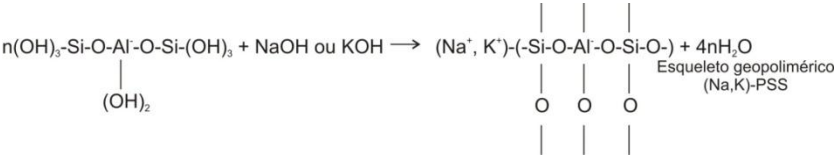


Equação 4



Material (Si-Al)

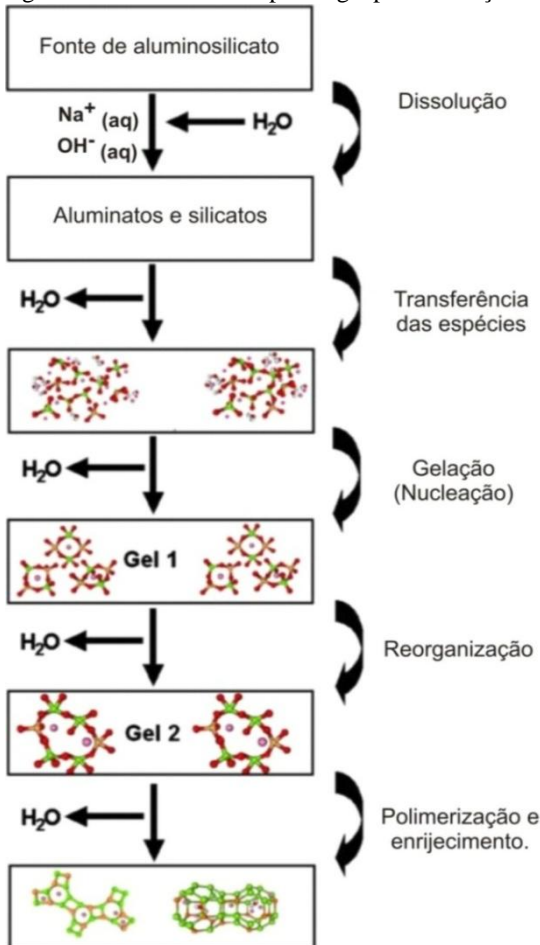
Equação 5



(OH)₂

Equação 6

Figura 2 - Modelo teórico para a geopolimerização.



Fonte: Adaptado de Duxson et al. (2007).

Importante observar que a água nas equações 3 a 6 e Figura 2, é liberada, e não consumida. Diferentemente do que ocorre na hidratação do cimento Portland, na geopolimerização a água não participa na formação de produtos hidratados responsáveis pelo enrijecimento da matriz (HARDJITO; RANGAN 2005). Desta forma, o principal objetivo em controlar sua quantidade é melhorar a trabalhabilidade e fornecer o meio adequado para que a dissolução e transferência das espécies aconteçam.

Além da água, parte do hidróxido de sódio pode ser expelida durante a policondensação da fase gel na forma de sólidos brancos (VAN JAARSELD; VAN DEVENTER; LORENZEN, 1998).

Atualmente existem diversos modelos para os mecanismos de ativação, contudo carece de melhor compreensão dos detalhes influentes na microestrutura e propriedades finais, uma vez que para materiais de mesma fonte e processo de síntese, podem ser observados comportamentos distintos (VAN JAARSELD; VAN DEVENTER; LORENZEN, 1998). Neste sentido, a caracterização dos constituintes e do produto final corrobora para o entendimento da relação entre a mineralogia das matérias-primas e a reatividade dos minerais de geopolimerização (MELO, 2011).

2.6 OBTENÇÃO DOS GEOPOLÍMEROS

Diversos fatores influenciam na obtenção geopolímeros, por exemplo, as condições de cura, seja temperatura (PALOMO; GRUTZECK; BLANCO, 1999; PALOMO; ALONSO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2004; HARDJITO; RANGAN, 2005; BLISSARI et al., 2011), duração (PALOMO; GRUTZECK; BLANCO, 1999; HARDJITO; RANGAN, 2005) e tipo (HARDJITO; RANGAN, 2005; BONDARET al., 2011a); bem como o tempo de manuseio e de mistura (HARDJITO; RANGAN, 2005); a relação solução ativadora/cinza volante (KATZ, 1998; PALOMO; GRUTZECK; BLANCO, 1999; KOMLJENOVÍČ; BAŠČAREVIĆ; BRADIĆ, 2010) e indiretamente a quantidade de água (VAN JAARSVELD; VAN DEVENTER; LUKEY, 2003; HARDJITO; RANGAN, 2005; PANIAS; GIANNOPOULOU; PERRAKI, 2007). Além do emprego ou não de aditivos (HARDJITO; RANGAN, 2005; DIAZ-LOYA; ALLOUCHE; VAIDYA, 2011).

2.6.1 Parâmetros de dosagem

Para obter um geopolímero do tipo polissialato a base de sódio, Davidovits (1982) apresenta em sua patente uma faixa de razões molares, considerando-se os óxidos presentes nos materiais precursores. Segundo o autor, razões molares elevadas podem provocar uma migração do silicato alcalino e perturbar as propriedades físicas e químicas do mineral formado. Se a razão de óxidos (Na_2O , K_2O)/ Al_2O_3 for inferior a 0,8 e SiO_2 / Al_2O_3 menor que 3,5, os aluminossilicatos em excesso podem não policondensar, formando um pó branco não endurecido.

Em se tratando de cinza volante, é proposto que a relação entre o metal alcalino e o silicato apresente uma razão em massa (Na_2O , K_2O): SiO_2 variando entre 1,3 a 5,0, preferencialmente entre 1,7 e 2. Quanto à solução ativadora, sugere-se a solução aquosa de silicato de sódio com um teor de sólidos na faixa de 38% a 55%, módulo de sílica entre 2,1 e 3,22, com 45% a 62% de água. Sobre o hidróxido de sódio, a solução deve apresentar uma concentração de 2% a 100% em até 75% de água. Pode ser incorporado, ainda, cimento Portland convencional em até 15% do peso do ligante geopolimérico de cinza volante, adições para melhorar o desenvolvimento da resistência; além de fibras (SILVERSTRIM et al., 1997).

Na Tabela 5 apresenta-se um resumo contendo a faixa de valores sugerida por autores. Valores ideais são registrados entre parênteses.

Tabela 5- Critérios de composição quanto à quantidade de óxidos alcalinos, sílica, água e material reagente.

AUTORES	$\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$	$\text{M}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3$	L/S
Davidovits (1982)	0,20 a 0,28	3,5 a 4,0 (4,0)	15 a 17,5	0,8 a 1,2 (1,0)	n.i.
Silverstrim, et al. (1997)	1,3 a 5 (1,67 a 2)	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.
Xu e Van Deventer (2000)	n.i.	n.i.	n.i.	n.i.	0,33
Barbosa et al (2000)	0,2 a 0,48	3,3 a 4,5	10 a 25	n.i.	n.i.
Hardjito e Rangan (2005)	0,1	3,9	12,4	n.i.	0,3 a 0,4

Legenda: L/S (líquido/sólido); n.i. (não informado); M (cátion alcalino: Na ou K)

Além dos óxidos, também a molaridade e a relação solução ativadora/cinza volante influencia o comportamento do material geopolimérico, porém o seu mecanismo ainda não está claro. A solução de hidróxido de sódio pode ser utilizada em concentração molar que varia desde 1 M até 16 M. A relação solução ativadora por cinza volante, outro importante parâmetro de dosagem, varia consideravelmente na faixa de 0,25 a 1.

Assim como ocorre com o fator água/cimento em concretos e argamassas de cimento Portland (XIE; XI, 2001; HARDJITO; RANGAN, 2005; KOMLJENOVÍĆ; BAŠČAREVIĆ; BRADIĆ, 2010), quando a solução ativadora contém sódio, observa-se que para menores

relações são obtidas maiores resistências, porém no caso de soluções a base de potássio este mesmo comportamento apresenta controvérsias (KOMLJENović; BAŠčAREVić; BRADIć, 2010).

A água presente na solução ativadora não exerce influência direta na reação de policondensação, entretanto seu teor pode afetar as propriedades da mistura tanto no estado fresco, melhorando a trabalhabilidade; quanto endurecido, em que a resistência à compressão é prejudicada (HARDJITO; RANGAN, 2005).

Especificações de concentração molar e relação solução ativadora por cinza volante estão compilados na Tabela 6, que apresenta também os parâmetros de cura discutidos na sequência.

2.6.2 Parâmetros de cura

Para que a geopolimerização aconteça é necessário o fornecimento de calor, ainda que mínimo, pois sem silicato de sódio e à temperatura ambiente a taxa de ativação é baixa e não se obtém pastas com resistência superior a 6 MPa (KATZ, 1998).

Uma estrutura maciça pode ser obtida em temperaturas inferiores a 150°C, geralmente à pressão ambiente (DAVIDOVITS, 1999). Temperaturas elevadas favorecem o ganho de resistência (PALOMO; GRUTZECK; BLANCO, 1999; PROVIS; LUKEY; VAN DEVENTER, 2005), possivelmente devido à formação de novas fases, todavia exista um valor limite para o qual a taxa de ganho é pequena (HARDJITO; RANGAN, 2005; DUXSON et al., 2007). Estudos atentam que dependendo da natureza e tamanho dos cristais formados, a resistência diminui com o aumento da temperatura (PROVIS; LUKEY; VAN DEVENTER, 2005).

Após a policondensação, o sólido é desmoldado e seco entre 60°C e 100°C. A temperatura e o tempo de policondensação dependem do procedimento de cura adotado, por exemplo: à temperatura ambiente de 25°C podem ser necessárias 15 horas para completar a reação, para 85°C este tempo reduz-se para 1,5 horas (DAVIDOVITS, 1982).

No caso particular de cinza volante, a patente US 5.601.643 sugere cura em estufa com temperatura entre 50°C e 100°C, com faixa aceitável de 40°C a 120°C. O tempo de cura compreende entre 1,5 horas a 60 horas, em pressão atmosférica, ou variando entre 0,3 atm a 100 atm. Após o desmolde, o material é mantido em sala climatizada com umidade relativa entre 20% a 30%, durante 1 hora ou até 31 dias. Algumas misturas precisam ser levadas novamente à estufa em

temperaturas inferiores, 40°C a 70°C, para efetivar a policondensação (SILVERSTRIM et al., 1997).

A duração da cura favorece a polimerização através da formação de maior quantidade de produtos cristalinos (PROVIS; LUKEY; VAN DEVENTER, 2005), o que leva a valores superiores de resistência a compressão, com ganho pronunciado em 24 horas (HARDJITO; RANGAN, 2005). Pode-se, ainda, aumentar o tempo de reação para compensar uma diminuição na temperatura do sistema (PALOMO; ALONSO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2004).

Pode ser conduzida em estufa (KATZ, 1998; PALOMO; GRUTZECK; BLANCO, 1999; PALOMO; ALONSO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2004; HARDJITO; RANGAN, 2005; TEMUJIN; VAN RIESSEN; MACKENZIE, 2010; DIAZ-LOYA, ALLOUCHE; VAIDYA, 2011; MEMON, et al., 2011), banho térmico (CRIADO, et al., 2007; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, et al., 2008; OH, et al., 2010), câmara climatizada (PALOMO; ALONSO; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, 2004; HARDJITO; RANGAN, 2005), precedida ou não por uma cura inicial em sala climatizada (HARDJITO; RANGAN, 2005) ou forno micro-ondas (CHINDAPRASIRT; RATTANASAK; TAEBUANHUAD, 2013).

Tais parâmetros são apresentados na Tabela 6, bem como critérios de dosagem adotados por pesquisadores. Nesta tabela é indicado se o estudo foi realizado em pasta, argamassa ou concreto, solução ativadora (tipo de hidróxido e sua concentração molar, com a presença ou não de silicato), a relação em massa de solução ativadora por cinza volante, o tipo de cura adotado, bem como a temperatura e duração. Dados não informados pelos autores são representados por “n.i.”

Em síntese, as temperaturas adotadas compreendem a faixa de 20°C a 90°C. Dependendo do tipo e temperatura, a duração é de 2 horas até 4320 horas (180 dias).

Outra explicação pertinente à Tabela 6 é a descrição da solução ativadora empregada. Quando além do hidróxido de sódio foi utilizado um silicato de sódio (SS) ou carbonato de sódio (CS), a descrição é do tipo “HS+SS” ou “HS+CS”. A mesma terminologia foi adotada para a solução cujo álcali é o potássio.

Tabela 6 – Parâmetros de dosagem e procedimentos de cura adotados por autores (continua).

AUTORES	ANO	ESTUDO	SA	S	TC	T	D
Katz	1998	Pasta	HS (1, 2, 3, 4 M)	0,8	E	20 50 90	24
Palomo; Grutzeck; Blanco	1999	Pasta	HS (12M) + SS ou HP (18M) + SP	0,25 0,30	E	65 85	2 5 24
Palomo; Alonso; Fernández- Jiménez	2004	Argamassa	HS (8M)	0,3	E C	45 65 85 n.i.	20 360
Hardjito; Rangan	2005	Concreto	HS (8 a 16M) + SS	0,30 0,35 0,40	E C A	30 45 60 75 90	4 8 12 24 48 72 96
Fernández- Jiménez; Palomo	2005	Argamassa	HS (6, 8, 12 M) + SS + CS	0,35 0,40	E	85	20
Fernández- Jiménez; Palomo; Criado	2005	Pasta	HS (8M)	0,35	E	85	5 24 1440
Criado et al	2007	Pasta	HS (7M), HS + SS	0,4	B	85	8 20 168 440 216 4320
Fernández- Jiménez et al.	2008	Pasta	HS (8M)	0,25	E B	50 85	4 16
Criado; Fernández- Jiménez; Palomo	2010	Pasta	HS (8M), HS (10M) + SS	0,4	E	85	7, 20 168 672 4320

Tabela 6 (continuação) - Parâmetros de dosagem e procedimentos de cura adotados por autores.

AUTORES	ANO	ESTUDO	SA	S	TC	T	D
Oh et al.	2010	Pasta	HS (10M), HS+SS	0,40 0,64 1,00	B	80	2, 4, 24
							72
							168
							336
Diaz-Loya; Allouche; Vaidya	2011	Concreto	HS (14 M) + SS	0,4 0,9	A	-	24
					E	60	72
					R	-	24
Memon et al.	2011	Concreto	HS (12M) + SS	0,5	E	60	24
						70	48
						80	72
						90	96
Chindaprasir, Rattanasak; Taebuanhuan d	2013	Argamassa	HS (10M) + SS	0,54	E (M C+E) A	65	3
					65	6	
					25	12	
						24	
Yost et al.	2013	Concreto	HS (6M) + SS	0,46	C*	60	1, 3 e 28 dias

Legenda: SA (solução ativadora): HS (hidróxido de sódio), SS (silicato de sódio), HP (hidróxido de potássio), SP (silicato de potássio), CS (carbonato de sódio). S (relação mássica entre solução ativadora e cinza volante). TC (tipo de cura): A (ambiente), B (banho térmico), C (câmara úmida), E (estufa), R (resfriamento), MC (micro-ondas), C* (câmara desenvolvida pelos autores); T (temperatura, em °C); D (duração, em h).

2.6.3 Informações complementares

Dos autores mencionados na Tabela 6, separam-se os resultados de resistência à flexão (Rf) e compressão (Rc) de misturas dosadas apenas com cinza volante e hidróxido de sódio e apresentam-se na Tabela 7. São apresentadas, ainda, as características geométricas dos moldes, sendo as três dimensões para moldes prismáticos, e duas dimensões para cilíndricos.

Tabela 7 – Características dos corpos-de-prova e resultados de resistência à flexão e compressão de autores.

AUTORES	ANO	CP (cm)	Rf (MPa)	Rc (MPa)
Katz	1999	2,5 x 2,5 x 2,5	n.i.	0,2 a 6,1
Palomo; Grutzeck; Blanco	1999	1x1x6	n.i.	17, 3 a 34, 6
Palomo; Alonso; Fernández-Jiménez	2004	4x4x16	n.i.	10,0 a 80,0
Fernández-Jiménez; Palomo	2005	4x4x16	4,40 a 12,30	32,0 a 70,4
Criado et al.	2007	1x1x6	n.i.	15,0 a 80,0
Criado; Fernández-Jiménez; Palomo	2010	1x1x6	n.i.	19,4 a 78,0
Oh et al.	2010	2,54 x 2,54	n.i.	20,0 a 50,0
Chindaprasirt, Rattanasak; Taebuanhuad	2013	5 x 5 x 5	n.i.	29,2 a 42,5
Yost et al.	2012	10,2 x 20,4	n.i.	55,2 a 57

Legenda: CP (corpo de prova: dimensões); Rf (resistência à flexão); Rc (resistência à compressão), n.i. (não informado).

Segundo autores, a massa específica do produto varia entre 1,20 g/cm³ a 2,00 g/cm³ em pastas e até 2,37 g/cm³ em concreto (Tabela 8).

Tabela 8 - Valores de massa específica de autores.

AUTORES	ANO	COMPOSIÇÃO	ME (g/cm ³)
Panias; Giannopoulou e Perraki	2007	CV + HS + SS (pasta)	1,20 - 1,50
Temuujin; Van Riessen e MacKenzie	2010	CV + HS + SS (pasta)	2,00
Diaz-Loya; Allouche e Vaidya	2011	CV+HS + SS (concreto)	1,89-2,37

Legenda: CV (cinza volante); HS (hidróxido de sódio); SS (silicato de sódio).

2.7 APLICAÇÕES NA INDÚSTRIA DA CONSTRUÇÃO CIVIL

Em função da razão atômica Si:Al, podem ser alcançadas propriedades diferenciadas com aplicações específicas, conforme a Tabela 9. No caso de materiais ligantes para aplicação na construção civil, estes são predominantemente amorfos e usualmente polissilatosiloxos, com uma proporção entre silício e alumínio da ordem de 1:2 (DAVIDOVITS, 1994b; HARDJITO; RANGAN, 2005).

Tabela 9 - Aplicações do geopolímero.

Si:Al	APLICAÇÃO
1	Blocos, materiais cerâmicos, proteção ao fogo.
2	Cimentos com baixo teor de CO ₂ , encapsulamento de resíduos tóxicos e radioativos.
3	Compósitos com alta resistência ao calor, equipamentos de fundição, materiais compósitos a base de fibra de vidro.
>3	Selagem para indústria.
20 a 25	Materiais compósitos a base de fibras com elevada resistência ao fogo e ao calor.

Fonte: Davidovits (1999).

Além da aplicação como cimento alternativo na produção de argamassas e concretos, os geopolímeros podem ser empregados para imobilização de metais e resíduos tóxicos através da incorporação destes à matriz geopolimérica (DAVIDOVITS, 1991; VAN JAARVELD; VAN DEVENTER; LORENZEN, 1997; VAN JAARVELD; VAN DEVENTER; LORENZEN, 1998; RINALDI; BUZZI; DAVIDOVITS, 1999, ACI, 2003; LUNA et al., 2007), ou no isolamento de áreas de aterro ou minas para impedir a contaminação da água do solo (VAN JAARVELD; VAN DEVENTER; LORENZEN, 1997).

Devido à alta resistência à compressão inicial, rápido enrijecimento e baixa variação volumétrica, há potencial aplicação no ramo da indústria de concretos pré-moldados e protendidos, além de recapeamento em pista de aeroporto ou estradas (DAVIDOVITS; SAWYER, 1985; VAN JAARVELD; VAN DEVENTER; LORENZEN, 1997), na fabricação de blocos cerâmicos (DAVIDOVITS, 1991) e na cimentação de poços de petróleo (GEO-POL, s.d.). Estudos indicam liberação de elementos moldados a partir de 4 a 6 horas (DAVIDOVITS, 2002).

Também podem ser confeccionados painéis de aglomerado de madeira resistente ao fogo com camadas de nano compósitos geopoliméricos (DAVIDOVITS, 2002) ou painéis maciços de concreto ou argamassa, placas reforçadas com fibras, painéis ou argamassas expansíveis (DAVIDOVITS, 1994b).

2.8 PANORAMA NACIONAL DE PESQUISAS EM GEOPOLÍMERO COMO MATERIAL DE CONSTRUÇÃO CIVIL

No Brasil, o tema “geopolímeros” ainda é pouco explorado. Pretende-se, neste tópico, apresentar ao leitor alguns dos trabalhos que estão sendo desenvolvidos no Brasil e no Mundo. Não há a pretensão de esgotar o assunto, pois existem trabalhos em andamento, não publicados, ou que não foram acessados por questão de tempo ou indisponibilidade.

Na Universidade Federal da Bahia, estudou-se a aderência e o comportamento mecânico de argamassa geopolimérica para reparo ou reforço de vigas de concreto. Utilizou-se metacaulim, cimento, silicato de sódio, hidróxido de potássio e água. A principal conclusão deste trabalho foi que a técnica melhorou o desempenho da peça analisada e garantiu o aumento de carga. Foram obtidas argamassas com resistência à compressão entre 10 e 30 MPa (MAZZA, 2010).

No Instituto Militar de Engenharia (IME) foram desenvolvidas linhas de pesquisa com metacaulim, escória granulada de alto-forno ou cimento Portland de alto-forno (como fonte suplementar de cálcio), silicato de sódio e hidróxido de potássio. Uma análise microestrutural comparativa entre concreto convencional e geopolimérico foi apresentada por Pereira et al. (2005).

Melo (2011) apresentou a síntese e caracterização de geopolímeros contendo filitos. O estudo comparativo das propriedades físico-químicas e mecânicas indicou diferenças morfológicas entre o sistema convencional e geopolimérico (SILVA, et al., 2000). Também foi desenvolvido geopolímero do tipo Na-PS a partir de metacaulim e silicato de sódio (BARBOSA; MACKENZIE; THAUMATURGO, 2000).

A influência da adição de fibras de aço nas propriedades mecânicas de concreto de cimento geopolimérico, nomeadamente resistência à compressão, resistência à tração e índice de tenacidade, foi verificada por Pereira; Silva e Thaumaturgo (2006).

A aderência entre barras lisas de aço e concretos geopoliméricos foi avaliada por Dias e Thaumaturgo (2001) em que se concluiu que a matriz mais densa promovida pela policondensação apresentou maior tensão de aderência.

A degradação e durabilidade de argamassa geopolimérica sujeitas à ação do sulfato de sódio e ácido sulfúrico foram estudadas por Mauri et al. (2009). Neste trabalho foi empregado metacaulim e verificou-se baixa estabilidade em meio agressivo, que comprometeu a resistência.

A cinza pesada como material de partida foi investigada pelo Grupo de Materiais Cerâmicos e Vítreos da UNESC. Ao contrário do que ocorre com a cinza volante, apresenta menores resistência à medida que se aumenta a concentração molar da solução de hidróxido. Foram obtidos níveis de resistência de 2 a 8 MPa em pastas (BLISSARI et al.; 2011).

A cinza pesada combinada com metacaulim ativada com hidróxido de sódio e silicato de sódio foi testada por Santa (2012). Os geopolímeros foram caracterizados em ensaios de fluorescência de raios X (XRF), difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA) e análise térmica diferencial (DTA). Após 24 horas de cura em temperatura ambiente, os corpos de prova apresentaram resistência à compressão de até 10 MPa, com valores crescentes até 90 dias.

Os autores, bem como a composição adotada, tipo de material ensaiado (concreto, argamassa ou pasta), a resistência à compressão (Rc) em determinada idade (em dias) são sumarizados na Tabela 10.

Tabela 10 – Síntese de estudos desenvolvidos no Brasil: composição, material de estudo e resistência à compressão em determinada idade (continua).

AUTORES	ANO	COMPOSIÇÃO	ESTUDO	Rc (MPa)	IDADE (d)
Dias; Thaumaturgo	2001	Aglomerante geopolimérico	Concreto	52	28
Pereira; Oliveira; Silva; Thaumaturgo	2005	MK+CIM+HP	Concreto	61	720
Pereira; Silva e Thaumaturgo	2006	MK+CIM+HP+SS	Concreto	50	7
Mauri; Dias; Cordeiro; Dias	2009	MK+HP+SS	Argamassa	30	n.i.
Mazza	2010	MK+CIM+HP+SS	Argamassa	30	28
Blissari; Spricigo; Conte; Uggioni; Bernardin	2011	CP+HS	Pasta	2-8	30
Santa	2012	CP + MK + HS + SS	Pasta	1 – 22	1 a 90

Legenda: MK (metacaulim); CIM (cimento); SS (silicato de sódio); HP (hidróxido de potássio); CP (cinza pesada).

2.9 PANORAMA INTERNACIONAL DE PESQUISAS EM GEOPOLÍMERO COMO MATERIAL DE CONSTRUÇÃO CIVIL

No exterior, o mesmo tema é estudado há muito tempo, tanto em pastas quanto argamassas e concretos, variando-se os parâmetros de dosagem, natureza da solução alcalina, além das condições de cura. Portanto, diversas são as linhas de pesquisa desenvolvidas com o intuito de definir métodos para sua obtenção, composição química adequada, avaliação do comportamento mecânico, estabilidade frente à ação de agentes degradantes, entre outros subtemas.

Além dos muitos trabalhos que serviram para a fundamentação teórica dos tópicos anteriores, cita-se o pioneiro desenvolvimento de geopolímeros do tipo sódio-polissialatos (Na-PS) a partir de metacaulim com a descrição dos minerais formados, além da caracterização do produto obtido através de técnicas de raios X, análise térmica diferencial e termogravimetria (DAVIDOVITS, 1976).

Muitos destes novos materiais foram patenteados. Em US 4.349.386 (DAVIDOVITS, 1982) e US 4.472.199 (DAVIDOVITS, 1984b) foi proposta metodologia para a policondensação de polissialatos, a partir da definição de relações molares entre óxidos presentes na mistura. Outras características como a viscosidade e tempo de aplicação, assim como a duração de cura em função da temperatura foram discutidas. A geopolimerização de um polissialatodissiloxo, por sua vez, foi apresentada na US 5.342.595 (DAVIDOVITS; DAVIDOVICS; DAVIDOVITS, 1994).

Um polissialatossiloxo de polímero de origem mineral de alta resistência inicial foi descrito em US 4.509.985 (DAVIDOVITS; SAWYER, 1985). Apresentou-se a composição de escória granulada de alto-forno, hidróxido e silicato de sódio e potássio, com temperatura de cura de 25°C a 95°C, durante 15 horas e 30 minutos, respectivamente. Os valores de resistência medidos em cubos variaram de 15 MPa até 67 MPa, em função da composição e cura.

Com o objetivo de minimizar o impacto de resíduos tóxicos e/ou industriais, é possível solidificá-los a partir de uma mescla com a matriz geopolimérica, conforme as patentes norte-americanas US 4.859.367 (DAVIDOVITS, 1989) e US 5.439.118 (DAVIDOVITS, 1994c).

O estado da arte da ativação alcalina da cinza volante foi elaborado por Palomo, Grutzeck e Blanco (1999). Os autores Provis; Lukey e Van Deventer (2005) propõem uma análise crítica de diversos resultados de caracterização para discutir fases formadas, graus de cristalização e respostas de resistência mecânica divulgadas em artigos

diversos. Recentemente, Duxson et al. (2007) realizaram uma ampla revisão de literatura sobre geopolimerização e os mecanismos envolvidos.

Além da cinza volante, a ativação alcalina de pozolanas naturais (BONDAR, et al., 2011), outras fontes naturais de aluminossilicato (XU; VAN DEVENTER, 2000), metacaulim (GRANIZO; BLANCO, 1998), escória (KRIZAN; ZIVANOVIC, 2002; WANG; SCRIVENER, 1995), subprodutos de barita e ácido bórico (SLOTA, 1987) foram estudadas e divulgadas.

Discutiram-se alguns modelos teóricos para elucidar o mecanismo de enrijecimento de cinza volante ativada alcalinamente com silicato de sódio empregado em conjunto ou não com hidróxido de sódio (XIE; XI, 2001), ou apenas com hidróxido de sódio (FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ; PALOMO; CRIADO, 2005).

Sabe-se que os aditivos atuam no geopolímero diferentemente em relação ao cimento Portland. Motivados pelo fato, Bakharev, Sanjayan e Cheng (2000) avaliaram em concretos geopoliméricos a base de escória o efeito de aditivos superplastificantes, incorporadores de ar, redutor de água e redutor de fissuração na trabalhabilidade e na resistência à compressão, cujo valor máximo atingido pelos autores foi de 80 MPa. Recomendaram o emprego de aditivos incorporadores de ar, que melhoram a trabalhabilidade sem prejudicar a resistência à compressão, além de reduzir a fissuração.

Um estudo amplo sobre o desenvolvimento e propriedades de concreto geopolimérico com cinza volante foi desenvolvido na Universidade Tecnológica de Curtin, Austrália, por Hardjito e Rangan (2005). A partir da escolha da solução ativadora de hidróxido de sódio e silicato de sódio, variou-se concentração, relação mássica com a cinza volante, parâmetros de cura (tempo, temperatura e tipo) e verificou-se o efeito destes no estado fresco e na resistência à compressão, com resultados de 17 MPa até 80 MPa.

Ainda em concreto, mas com pozolanas naturais como fonte de aluminossilicato, Bondar et al. (2011a) verificaram o efeito da relação água/aglomerante e condições de cura nas propriedades de resistência à compressão e módulo de elasticidade, velocidade de pulso ultrassônico e fissuração. Concluíram que é possível obter concretos com resistência entre 10MPa a 50 MPa, alto módulo de elasticidade (até 32,7 GPa) e baixa fissuração (máximo de 900µε). Constataram que às primeiras idades, o concreto geopolimérico apresenta resistência inferior, mas com o tempo supera o concreto convencional. O parâmetro de velocidade pulso ultrassônico para um mesmo nível de resistência no concreto

geopolimérico é superior. Quanto à cura, observaram que amostras curadas em câmara úmida apresentam maior fissuração por secagem.

A preparação e caracterização de argamassas geopoliméricas de cinza volante foram apresentadas por Temuujin; Van Riessen e MacKenzie (2010). Neste trabalho, os autores variaram o teor de agregado, mantendo constante a solução ativadora de hidróxido de sódio e silicato de sódio. A composição do ligante foi calculada com base na composição amorfa da cinza volante o que demandou menos solução alcalina em comparação com outros autores mencionados no artigo. Concluíram que a resistência à compressão das argamassas (cujos valores variaram na faixa de 40MPa a 80 MPa após 7 dias de cura) depende da resistência do ligante geopolimérico bem como da excelente aderência com o agregado. Aumentando-se a quantidade de agregado, reduziu-se a polimerização, porém não afetou significativamente a resistência, o que sugeriu ser possível otimizar a quantidade de líquido alcalino dosando-se adequadamente o teor de agregado.

No que diz respeito aos estudos de durabilidade, tem-se a avaliação da estabilidade química de materiais cimentícios produtos da policondensação de metacaulim, por Palomo et al. (1999). Verificou-se a capacidade de manutenção da resistência à compressão (4 a 7,5 MPa) e de seus óxidos responsáveis pela reação de policondensação, em prismas expostos a soluções agressivas de sulfato de sódio, água do mar e ácido sulfúrico.

Complementa-se com Wallah e Rangan (2006), também da Universidade Tecnológica de Curtin, Austrália. No relatório publicado, os autores avaliaram propriedades relacionadas ao desempenho em longo prazo: fluência, retração por secagem, resistência a sulfatos e a ácidos. Concluíram que o concreto geopolimérico a base de cinza volante quando curado termicamente após um ano apresenta baixa fluência ($15 \text{ a } 29 \times 10^{-6}/\text{MPa}$), baixa retração por secagem (cerca de 100 μe), boa resistência ao ataque de sulfatos (pois não foram observadas perdas significativas de massa e resistência após um ano de exposição), já o ataque com ácido sulfúrico provocou perda de massa de até 3% após um ano de exposição.

Recentemente foi publicado um trabalho sobre o comportamento estrutural de vigas de concreto geopolimérico com resistência à compressão visada de 82 MPa e concreto geopolimérico com diferentes taxas de armadura e resistência à compressão desejada na faixa de 48MPa a 55 MPa. Foi proposta uma metodologia de preparo de misturas, desenvolvimento de câmara para cura e verificação das propriedades mecânicas. Concluíram que o procedimento experimental

foi satisfatório para atingir os níveis de resistência pretendidos e, ainda, que não houve aumento significativo de resistência aos 28 dias (YOST et al., 2013).

Investigou-se o efeito de pré-cura em forno micro-ondas com potência de 90 W durante 5 minutos, seguida de cura em estufa por 3 h, 6 h e 12 h. Dados experimentais indicam que aliando o forno micro-ondas com a estufa por 6 horas, é possível atingir o mesmo nível de resistência quando a argamassa geopolimérica é mantida em estufa, a 65°C, por 24 horas; ou ainda, em temperatura ambiente (25°C) após 28 dias (CHINDAPRASIRT; RATTANASAK; TAEBUANHUAD, 2013).

Dadas as diversas publicações com os mais variados focos de estudo, percebe-se a preocupação em entender como a natureza e composição química da matéria-prima influencia o desenvolvimento da fase gel e consequentemente da resistência à compressão.

Os principais resultados divulgados por autores selecionados são apresentados na Tabela 11. Especifica-se se o ensaio de resistência à compressão foi conduzido em concreto, argamassa ou pasta (“MATERIAL”). Apresenta-se a faixa de resistência obtida ou o seu valor máximo, de acordo com divulgação do mencionado autor, bem como a idade dos corpos de prova e composição. Incluem-se misturas contendo metacaulim, escória ou outras fontes de aluminossilicatos, diferentemente da Tabela 6, restrita à cinza volante.

As siglas adotadas representam: CV (cinza volante), MK (metacaulim), PN (pozolanas naturais), E (escória), HS (hidróxido de sódio) cujos valores entre parênteses, quando presentes, são as concentrações molares ensaiadas, SS (silicato de sódio), SS/HS (relação entre silicato de sódio e hidróxido de sódio), CS (carbonato de sódio), SA/CV (relação entre a solução ativadora e a cinza volante).

Tabela 11- Síntese de estudos desenvolvidos no Exterior: composição, material de estudo e resistência à compressão em determinada idade (continua).

AUTORES	ANO	COMPOSIÇÃO	ESTUDO	Rc (MPa)	IDADE
Katz	1998	CV + HS	Pasta	0,2-6	7 dias
Palomo; Grutzeck; Blanco	1999	CV + HS/HP + SS/SP	Pasta	1,4 - 68,7	2h, 5h, 24h
Palomo et al.	1999	MK+HS+SS	Pasta	4 - 7,5	7, 28, 56, 90, 180, 270
Bakharev; Sanjayan; Cheng	2000	E + SS ou HS+CS + aditivo;	Concreto	até 80	1, 3, 7, 28, 100, 200, 350
Fernández- Jiménez; Palomo	2003	CV + HS	Argamassa	70	180 dias
Palomo; Alonso; Fernández- Jiménez	2004	CV + HS	Argamassa	60	15 dias
Hardjito; Rangan	2005	CV + HS + SS	Concreto	17-67	7 dias
Fernández- Jiménez; Palomo	2005	CV + HS	Argamassa	32-70	20 h
Panias; Giannopoulo u; Perraki	2007	CV + HS + SS	Pasta	0,88- 25,54	7 dias
Criado et al.	2007	CV + HS+SS	Pasta	48	7 dias
Fernández- Jiménez et al.	2008	CV + HS	Pasta	28	1 dia

Tabela 11 (continuação) – Síntese de estudos desenvolvidos no Exterior: composição, material de estudo e resistência à compressão em determinada idade.

AUTORES	ANO	COMPOSIÇÃO	ESTUDO	Rc (MPa)	IDADE
Díaz-Loya; Allouche; Vaidya	2011	CV+HS + SS	Concreto	Até 80 (média 50)	3 e 5 dias
Memon et al.	2011	CV + HS + SS	Pasta	45 - 50	28 dias
Bondar et al.	2011	CV + HP ou HS + SS	Pasta	22 - 42	28 dias
Chindaprasirt, Rattanasak; Taebuanhuad	2013	CV + HS + SS	Argamassa	20 – 42,5	3h, 6h, 12h, 24h, 7d e 28d
Yost et al.	2013	CV + HS + SS	Concreto	47 - 55	1 e 28 dias

Legenda: CV (cinza volante); MK (metacaulim); E (escória); HS (hidróxido de sódio); SS (silicato de sódio); HP (hidróxido de potássio); SP (silicato de potássio); Rc (resistência à compressão).

2.10 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A presente Revisão de Literatura permitiu identificar que os geopolímeros representam uma classe alternativa de materiais ligantes, que dispensam o uso de cimento Portland e com potencial para ser um produto “verde”, em decorrência do reduzido teor de gás carbônico equivalente associado à obtenção dos materiais precursores.

As propriedades aglutinantes e mecânicas são desenvolvidas a partir da ativação alcalina de uma vasta gama de minerais ricos em óxidos de silício e alumínio. Podem ser naturais, como o caulim, ou resíduos industriais, por exemplo, a escória de alto forno, cinza volante e cinza pesada.

Dentre eles, a cinza volante mostrou-se atrativa por alguns fatores: (i) suas características físicas e químicas; (ii) disponibilidade graças a uma parceria pré-existente com a Tractebel Energia; (iii) por se tratar de um resíduo industrial.

As soluções ativadoras que fornecem o meio alcalino para que as reações de policondensação ocorram podem ser de hidróxido de sódio

ou de potássio. O hidróxido de sódio apresenta a vantagem de menor custo para sua aquisição e a um maior consentimento quanto à sua influência no mecanismo de ativação.

Isto é, de um modo geral, sabe-se a resistência mecânica pode ser favorecida com o aumento da concentração molar da solução até um ponto ótimo, que dependerá dos materiais empregados, parâmetros de dosagem, além das condições de cura.

Pode ser utilizado o silicato de sódio para aumentar a disponibilidade de sílica para policondensação e dispensar a cura térmica, além de obter resultados superiores de resistência. Porém, o custo de aquisição é um limitador.

No que tange à cura térmica, a literatura indica que pode ser conduzida em estufa, câmaras climatizadas, banho térmico ou até mesmo em fornos micro-ondas, em temperatura de até 90°C, com duração usualmente entre 2 horas e 24 horas. Em seguida os materiais são desmoldados e mantidos em cura ambiente ou úmida até a idade dos ensaios.

De posse dessas informações, delineou-se o Programa Experimental reportado nesta Dissertação de Mestrado.

3 PROGRAMA EXPERIMENTAL

O Programa Experimental desta Dissertação contemplou etapas pertinentes ao desenvolvimento de geopolímero a base de cinza volante ativada com hidróxido de sódio, incluindo uma fase preliminar exploratória.

No primeiro momento foram realizados testes para familiarizar-se com o material e seus parâmetros de controle. Subdividiu-se em duas partes que diferem entre si basicamente pelo tipo de molde empregado, cilíndrico ou prismático, tipo comercial do reagente químico, entre outras particularidades descritas na sequência.

Concomitantemente, iniciou-se a pesquisa bibliográfica que fundamenta o tema “Geopolímeros” para compreender tópicos relacionados à terminologia, mecanismos de ativação, materiais precursores, propriedades e fatores influentes, bem como aplicações enquanto material de construção civil.

Com base nos resultados preliminares e na revisão de literatura, o presente Programa Experimental foi definido. Estipularam-se fatores de investigação e seus níveis, procedimentos de preparo e cura, caracterização dos materiais precursores, composição de misturas, características dos corpos de prova e a metodologia de execução dos ensaios mecânicos.

Os resultados de resistência à flexão e compressão foram avaliados gráfica e estatisticamente por análise de variâncias e comparação de médias pelo método de Tukey. Buscou-se identificar relações entre resistências, composição das pastas e critérios de cura.

Por fim, estimou-se dióxido de carbono equivalente ($\text{CO}_{2\text{-eq}}$) das pastas de geopolímeros avaliadas e comparou-se com pasta de cimento Portland com mesmo nível de resistência.

3.1 PROGRAMA EXPERIMENTAL PRELIMINAR PARTE 1: MOLDES CILÍNDRICOS

Realizaram-se testes preliminares para identificar potencialidades e dificuldades quanto à produção de geopolímero. Preocupou-se em viabilizar a produção, atentando-se para sugestões de autores quanto aos parâmetros de dosagem e cura, mas adaptando-os à realidade dos materiais disponíveis, de modo que não houve o delineamento de um projeto experimental rígido.

Para o Programa Experimental Principal, contudo, foram estabelecidos protocolos para registro e cálculo das características das

soluções, misturas e corpos de prova, que são apresentados em detalhes no subitem 3.3 - *Programa experimental principal*.

3.1.1 Materiais precursores

Trabalhou-se com a cinza volante em sua granulometria original, isto é, sem passar pela moagem; hidróxido de sódio em micropérolas PA da marca VETEC, cujo boletim de garantia do fabricante informa que a dosagem é de pelo menos 98%, apresentando impurezas no teor máximo apresentado na Tabela 12.

Tabela 12 - Impurezas do hidróxido de sódio.

IMPUREZA	TEOR MÁXIMO (%)
Carbonato de sódio (Na_2CO_3)	1,9
Cloreto (Cl)	0,01
Sulfato (SO_4)	0,003
Ferro (Fe)	0,001
Fosfato (PO_4)	0,001
Níquel (Ni)	0,001
Potássio (K)	0,02
Mercúrio (Hg)	0,00001
Compostos nitrogenados	0,001
Precipitados por NH_4OH	0,02
Metais pesados (como Ag)	0,002

Fonte: Vetec, 201-a.

Em algumas misturas utilizou-se o silicato de sódio puro, também da empresa Vetec Química Fina Ltda, fornecido em micropérolas. Informações do Boletim de Garantia (VETEC, 201-b) apresentam a dosagem Na_2O e SiO_2 na faixa de 20% a 30%, e água de 30% a 60%.

3.1.2 Proporcionamento das misturas

Confeccionaram-se doze amostras, cuja composição pode ser visualizada na Tabela 13. Adotaram-se os seguintes critérios de dosagem: (i) concentração molar (6M, 8M, 10M e 11M), (ii) relação solução ativadora/cinza volante (0,30; 0,35; 0,40; 0,45; 0,55), (iii) presença ou não de metassilicato, (iv) adição de água extra para obter uma consistência desejada.

Tabela 13 - Composição de misturas.

ID.	CV (g)	SS (g)	HS (g)	Ag,e (g)	M (M)	S (g/g)	Ag/ CV	SS/ HS
Teste A	709,18	0,00	315,81	0,00	8	0,45	0,00	0,00
Teste B	694,64	0,00	305,64	0,00	8	0,45	0,00	0,00
Teste C	1418,36	0,00	631,62	0,00	8	0,45	0,00	0,00
Teste D	714,30	0,00	285,72	27,81	8	0,40	0,04	0,00
Teste E	743,10	0,00	297,24	42,71	6	0,40	0,06	0,00
Teste F	741,90	0,00	296,76	30,58	6	0,40	0,04	0,00
Teste G	992,78	209,7	239,98	0,00	6	0,45	0,00	0,87
Teste H	629,14	30,00	314,57	0,00	6	0,55	0,00	0,10
Teste I	866,97	0,00	260,09	107,14	10	0,30	0,12	0,00
Teste J	792,60	0,00	356,67	0,00	10	0,45	0,00	0,00
Teste K	580,94	0,00	290,47	0,00	10	0,50	0,00	0,00
Teste L	763,60	0,00	267,26	85,25	11	0,35	0,11	0,00

Legenda: ID (identificação); CV (cinza volante); SS (silicato de sódio); HS (hidróxido de sódio); Ag,e (água extra); M (concentração molar); S (relação solução ativadora por cinza volante); Ag (água).

Prepararam-se soluções ativadoras com concentrações entre 6 M e 11 M. A quantidade de soluto foi determinada a partir da Equação 7, em que $[NaOH]$ é a concentração molar ou molaridade da solução de hidróxido de sódio (M ou mol/L), m é a massa de soluto (g), M a massa molecular do soluto (40 g/mol) e V o volume do balão volumétrico (500 mL).

$$[NaOH] = \frac{m}{M \cdot V} \quad \text{Equação 7}$$

Após a dissolução, feita com água destilada, mediu-se a massa da solução. Dividindo-a pelo seu volume, obteve-se a massa específica da solução ativadora (d_{SA} , em g/cm³), a partir da qual se calculou o teor de sólidos, isto é, a massa do soluto em relação à solução (τ , expresso em valor absoluto), segundo a Equação 8.

$$\tau = \frac{[NaOH] \cdot M}{d_{SA}} \quad \text{Equação 8}$$

Ambos os parâmetros, massa específica (d_{SA}) e teor de sólidos do reagente em relação à solução (τ), estão na Tabela 14.

Tabela 14 - Características das soluções.

ID	M (M)	d_{SA} (g/cm ³)	τ
Teste C	8	1,25	0,2558
Teste D	8	1,13	0,2823
Teste E	6	1,20	0,2672
Teste F	6	1,20	0,2002
Teste G	6	1,20	0,2000
Teste H	6	1,26	0,1907
Teste I	10	1,04	0,2307
Teste J	10	1,31	0,3050
Teste K	10	1,31	0,3059
Teste L	11	1,34	0,3292

Legenda: ID (identificação); M (molaridade); ME (massa específica); τ (teor de sólidos).

3.1.3 Procedimento: amassamento, moldagem, cura e caracterização

O amassamento das misturas foi realizado em agitador mecânico da marca TEDEMIX (mais informações vide item 3.3 - *Programa experimental principal*). A cinza volante foi adicionada à solução ativadora e a agitação ocorreu por 2 minutos. Parou-se a mistura por no máximo 1 minuto para desprender acúmulos na parede do recipiente e reiniciou-se o processo até completar 5 minutos. A frequência de agitação, nesta etapa, foi de 20 Hz, equivalente a 586 RPM.

Foram moldados corpos de prova cilíndricos, nas dimensões de 5cm x 10cm, para serem submetidos ao ensaio de compressão axial em Prensa Shimadzu, com uma taxa de carregamento de (2.400 ± 200) N/s.

3.1.4 Apresentação e discussão dos resultados preliminares

3.1.4.1 Quanto à mistura e moldagem das pastas

Para a relação solução ativadora por cinza volante de 0,30, a moldagem e mistura da pasta 'I' foi prejudicada pela alta consistência.

Para as relações de 0,35 ('L'), 0,40 ('D', 'E', 'F'), 0,45 ('A', 'B', 'C', 'G', 'J') e 0,50 ('K') obtiveram-se pastas com relativa trabalhabilidade, constatada visualmente. Para a relação máxima de 0,55 observou-se uma maior fluidez, mas sem comprometer a coesão.

Porém a segregação de partículas mais finas da cinza volante ocorreu para as adensadas em mesa vibratória, nomeadamente: 'D', 'E' e 'F'. Por este motivo, optou-se pelo adensamento manual.

O metassilicato de sódio sólido foi testado em 'G' e 'H'. Em ambos, o sal foi dissolvido manualmente em água destilada. Após um intervalo de repouso, o sal precipitou de modo que foi necessário agitar a solução em banho térmico para recuperar a homogeneidade. Posteriormente, com a revisão de literatura, aprendeu-se que o silicato de sódio na forma sólida deve ser empregado com cautela, devido, principalmente, dos problemas de estabilidade e saturação.

Por fim, na mistura 'L' testou-se o emprego de cinza volante moída em cinco ciclos de 110 minutos cada, mirando um melhor desempenho mecânico em relação aos resultados anteriores. Com a elevação da área específica, aumentaram-se as razões mássicas entre solução ativadora e cinza volante, arbitradas anteriormente.

3.1.4.2 Quanto à cura térmica

Os corpos de prova foram curados termicamente em estufa ventilada com temperatura de 80°C, com exceção do 'Teste K', curado a 90°C, por pelo menos 24 horas. Alguns exemplares de 'L' foram curados em estufa a 90°C e outros em temperatura ambiente de laboratório.

Na sequência os corpos de prova possíveis de serem desmoldados, sem comprometimento da sua integridade⁴, foram expostos a uma segunda cura térmica, segundo orientações da literatura. O teste 'A' foi mantido em estufa por mais 3 dias, enquanto o 'G' por mais 7 dias. Porém, períodos longos de cura implicam gastos energéticos, impactos ambientais e econômicos que podem ser minimizados, de modo que a partir do 'Teste H', os corpos de prova retornaram à estufa em temperatura inferior (45°C) por apenas mais 1 dia.

⁴ Alguns corpos de prova foram comprometidos por problemas durante a desmoldagem. O assunto é abordado no item seguinte (3.1.4.3 - *Quanto ao tipo de forma e preparo das superfícies*).

3.1.4.3 Quanto ao tipo de forma e preparo das superfícies

Experimentou-se o uso de formas metálicas e de PVC, esta última testada em “E” e descartada, pois a pressão do ar comprimido empregado para retirada dos corpos de prova foi superior à resistência do material, esfarelando-os.

Para a preparação da superfície das mesmas, foi testado um óleo desmoldante convencional disponibilizado no Laboratório de Materiais da Construção Civil desta Universidade (LMCC/UFSC) e um agente de desforma comercial (Desmol® da marca Vedacit®). Porém, a não aderência entre pasta e paredes da forma não foi garantida, e os corpos de prova foram, em grande maioria, perdidos.

Explorou-se, então, o uso combinado de desmoldante com folhas de papel-manteiga ou folhas de plástico nas paredes laterais do molde. Esta alternativa facilitou o processo em alguns casos, entretanto em outros se teve dificuldade em desrosquear a base, tornando necessário o golpeamento com martelo para rotacionar e abrir o molde, o que pode induzir falhas no interior do corpo de prova e, por isso, foi descartada.

Com a suspeita de que os produtos estavam perdendo sua ação devido à elevação da temperatura, buscou-se um desmoldante de silicone na forma de spray, empregado em fundição e produção de polímeros. Segundo catálogo técnico o produto, de base dimetilpolisiloxana, é estável na faixa de temperatura de -40 a 240°C (JIMO 2011). Esta alternativa foi explorada na Parte 2 dos Testes Preliminares.

3.1.4.4 Resultados de resistência à compressão

Das misturas apresentadas na Tabela 13, apenas exemplares de ‘A’, ‘H’, ‘I’, ‘J’, ‘K’ foram rompidos, cujos resultados de resistência à compressão e massa específica dos corpos de prova ensaiados são mencionados na Tabela 15. Apresenta-se o valor médio de 3 exemplares, e o desvio padrão entre parênteses.

A integridade dos demais foi comprometida em decorrência de problemas na desmoldagem (‘B’ ao ‘F’), fissuração após 7 dias de cura em estufa (‘G’) ou logo após o desmolde (‘L’, 90°C). O endurecimento insuficiente tornou corpos de prova friáveis (‘L’, em temperatura ambiente de laboratório).

Tabela 15 - Resultados de resistência à compressão e massa específica.

ID	M (M)	S (g/g)	IDADE (dias)	Rc (MPa)	ME (g/cm ³)
Teste A	8	0,45	7	9,06 (1,09)	1,31 (0,01)
Teste H	6	0,55	7	9,64 (2,44)	1,31 (0,02)
Teste I	10	0,30	7	0,55 (0,28)	1,46 (0,04)
Teste J	10	0,45	3	7,46 (1,52)	1,58 (0,02)
Teste K	10	0,50	3	6,10 (1,02)	1,58 (0,002)

Legenda: ID (identificação); M (molaridade); S (razão mássica entre solução ativadora e cinza volante); Rc (resistência à compressão); ME (massa específica).

Os valores diferentes de resistência: 9,64 MPa do teste ‘H’ e 0,55 MPa, referente ao teste ‘I’ devem-se, possivelmente, à presença de metassilicato e água extra, respectivamente, já que ‘I’ apresentava melhor concentração de álcalis e solução ativadora e, portanto, esperava-se melhor resposta.

Conforme mencionado anteriormente, esta foi uma etapa de familiarização, cujas principais conclusões ou decisões foram:

- Temperatura de cura: tanto 80°C quanto 90°C permitiram a formação do sólido geopolimérico maciço, enquanto que à temperatura ambiente o material não endureceu suficientemente;
- Concentração molar: aumentar a concentração molar visando melhores resultados de resistência;
- Relação solução ativadora por cinza volante: trabalhar com relações de 0,45; 0,55 e 0,65;
- Agente desmoldante: testar o spray de silicone;
- Presença de silicato de sódio: os testes preliminares bem como a revisão de literatura indicaram ser mais adequado o emprego em sua forma líquida disponível comercialmente e não será utilizada neste programa experimental;
- Cinza volante: sugere-se a moagem, com o intuito de aumentar a reatividade e, conseqüentemente, melhorar o desempenho mecânico.

3.2 PROGRAMA EXPERIMENTAL PRELIMINAR PARTE 2: MOLDES PRISMÁTICOS

Com base nas considerações levantadas no item anterior foi iniciada uma segunda etapa exploratória, em que se objetivou:

- Moldar corpos de prova prismáticos, nas dimensões 4 cm x 4 cm x 16 cm para obter resultados de resistência à flexão e à compressão;
- Testar a viabilidade da confecção de misturas com concentração de 8 M e 16 M;
- Verificar a necessidade de submeter os corpos de prova a segunda cura térmica, em temperatura inferior, conforme recomendação da literatura;
- Ainda em relação à cura: verificar a possibilidade de manter em estufa por 22h, ao invés de 24h, uma vez que o corpo de prova precisa de um intervalo de equilíbrio térmico de pelo menos 1h, além disso, a leitura das medições de massa e dimensões de todos os corpos de prova é um procedimento que demanda em torno de 45 a 60 minutos para ser finalizado. Tais fatos precisam ser considerados, pois se deseja romper corpos de prova com apenas 1 dia de idade;
- Procurar alternativas para melhorar o processo de desmolde e acabamento do material.

3.2.1 Materiais precursores

Na segunda parte de testes preliminares, utilizou-se a cinza volante moída em cinco ciclos de 110 minutos (detalhes sobre a moagem são apresentados no subitem 3.3 - *Programa experimental principal*), hidróxido de sódio PA da Vetec nas pastas identificadas ‘A’ a ‘G’ e hidróxido de sódio em escamas da Carbocloro nas demais.

3.2.2 Proporcionamento das misturas e cálculo das razões mássicas entre constituintes

Foram estipuladas misturas, especificadas na Tabela 16, para avaliar a moldagem, a necessidade de segunda cura térmica e para confrontar resultados obtidos de prensas diferentes. Esta última deve-se à disponibilidade de duas prensas para ensaio de flexão: a prensa Instron, do NANOTEC, e a prensa identificada como “prensa 2”, própria para ensaios em prismas de argamassa, dotada de um módulo específico para flexão e outro para compressão. Técnicos do LMCC sugeriram o emprego desta, devido à sua maior facilidade de manuseio, porém havia suspeita de que as leituras da célula de carga não eram confiáveis.

Empregou-se o spray de silicone como agente desmoldante, que se mostrou adequado, porém uma parte do material permanecia aderida. Alternativamente, testou-se envelopar as paredes do molde com filme plástico de PVC ('J1', 'J2' e 'J3').

Tabela 16 - Descrição das composições investigadas (continua).

ID	M (M)	S (g/g)	OBJETIVO
A	12	0,65	Avaliar moldagem. Porém, houve problemas com a desmoldagem e não foi possível submeter os corpos de prova ao ensaio mecânico.
B	12	0,65	Não foi submetida à segunda cura térmica para avaliar a real necessidade deste procedimento na resistência aos 7 dias.
C	16	0,50	Avaliar moldagem com menor relação SA/CV e maior molaridade, pois o aumento na viscosidade poderia prejudicar a trabalhabilidade; Avaliar impacto da segunda cura térmica na resistência aos 3 dias: (i) Ci: segunda cura, em estufa, a 45°C; (ii) Cii: sem segunda cura. Corpos de prova foram acondicionados em câmara úmida.
D	16	0,60	Avaliar moldagem; Avaliar impacto da segunda cura térmica na resistência aos 3 dias: (i) Di: segunda cura, em estufa, a 45°C; (ii) Dii: sem segunda cura. Corpos de prova foram mantidos em câmara úmida até a idade de ensaio.
E	16	0,70	Avaliar a possibilidade de elevar a quantidade de solução ativadora para melhorar a trabalhabilidade. Avaliar impacto da segunda cura térmica na resistência aos 3 dias de idade: (i) Ei: segunda cura, em estufa, a 45°C; (ii) Eii: sem segunda cura. Corpos de prova foram mantidos em câmara úmida até a idade de ensaio. Testar prensas diferentes: (i) Eii: Flexão realizada na Prensa Instron e compressão na prensa Shimadzu; (ii) Eii': Flexão e compressão realizada na Prensa 2.
F	16	0,75	Avaliar a possibilidade de elevar a quantidade de solução ativadora para melhorar a trabalhabilidade. Mistura demasiadamente fluida e não foi possível garantir a estanqueidade da forma. Apesar da elevada fluidez, não foi visualizada segregação.
G	8	0,55	Avaliar moldagem. Acompanhar desenvolvimento da resistência com 1, 3 e 7 dias.
H	12	0,55	Avaliar moldagem. Acompanhar desenvolvimento da resistência com 1, 3 e 7 dias. Obs.: problemas na desmoldagem inviabilizaram a ruptura com 1 dia.

Tabela 16 (continuação) - Descrição das composições investigadas.

ID	M (M)	S (g/g)	OBJETIVO
I	12	0,65	Avaliar moldagem. Acompanhar desenvolvimento da resistência com 1, 3 e 7 dias.
J1	12	0,50	Empregar o filme de PVC para facilitar o desmolde e melhorar o acabamento.
J2	12	0,55	
J3	12	0,60	Acompanhar o efeito da relação SA/CV em misturas com mesma concentração molar, com 3 dias.

Legenda: ID (identificação); M (concentração molar); S (relação solução ativadora por cinza volante, em massa).

Para atender as 12 misturas, foram preparadas 32 soluções, com concentração molar de 8, 12 e 16 M, em balão volumétrico de 500 mL. Para a concentração de 8 M, os valores médios de massa específica e teor de sólidos foi, respectivamente, de 1,24 g/cm³ e 0,26, enquanto que para 12 M foi 1,34 g/cm³ e 0,36. Por fim, uma molaridade igual a 16M produziu um líquido alcalino com massa específica média de 1,42 g/cm³ e porcentagem de sólidos 0,45.

Adicionalmente, calcularam-se as razões mássicas entre constituintes (Tabela 17) que foram confrontadas com os resultados de resistência.

Tabela 17 - Razões mássicas entre constituintes.

ID	CV/HS(s)	CV/Ag	HS(s)/Ag
A - M12.S0,65	4,35	2,38	0,55
B - M12.S0,65	4,34	2,38	0,55
C - M16.S0,50	4,44	3,64	0,82
D - M16.S0,60	3,70	3,04	0,82
E - M16.S0,70	3,18	2,59	0,82
G - M8.S0,55	7,05	2,45	0,35
H - M12.S0,55	5,03	2,85	0,57
I - M12.S0,65	4,27	2,41	0,56
J1 - M12.S0,50	5,54	3,13	0,57
J2 - M12.S0,55	5,03	2,85	0,57
J3 - M12.S0,60	4,61	2,61	0,57

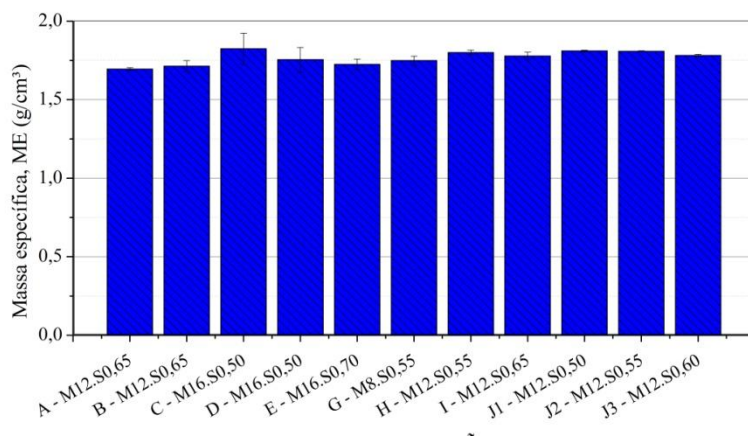
Legenda: ID (identificação); CV/HS_(s) (razão mássica entre cinza volante e hidróxido de sódio sólido); CV/Ag (razão mássica entre cinza volante e água); HS_(s)/Ag (razão mássica entre hidróxido de sódio sólido e água).

3.2.3 Procedimento: amassamento, moldagem, cura e caracterização dos corpos de prova

As pastas foram preparadas no mesmo agitador mecânico TEDEMIX, porém com uma frequência de agitação de 25 Hz, equivalente a 733 RPM, na mesma sequência e duração apresentada no em 3.3. - *Programa experimental principal*.

Após o desmolde, foram medidas as dimensões e massa de cada exemplar, em quatro repetições, para calcular a massa específica para cada composição, a qual pode ser conferida na Figura 3.

Figura 3 - Massa específica dos corpos de prova.



3.2.4 Apresentação e discussão dos resultados preliminares

3.2.4.1 Quanto à segunda cura térmica

A investigação consistiu em verificar a real necessidade de uma segunda cura térmica, isto é, se o ganho de resistência justificaria o maior consumo de energia. Foram moldadas as pastas 'B', 'C', 'D', 'E' e os resultados de resistência à flexão e compressão podem ser conferidos nas Figuras 4 e 5.

A segunda cura térmica favoreceu o desenvolvimento de resistência, porém como se observou na resistência à flexão das pastas 'C' e 'D' e na resistência à compressão de 'D' e 'E', as diferenças não foram expressivas. Além disso, não existiu uma tendência, isto é, enquanto na resistência a flexão (Figura 4), a pasta 'E' mantida em estufa por mais 22 h apresentou resultado significativamente superior (3,45 MPa com a segunda cura e 0,38 MPa sem segunda cura térmica), e

a pasta 'C' não exibiu diferenças significativas; na compressão (Figura 5), a pasta 'E' não difere significativamente ao passo que 'C' foi favorecida (49,24 MPa com segunda cura térmica e 28,74 MPa sem segunda cura).

Figura 4 - Efeito da segunda cura na resistência à flexão.

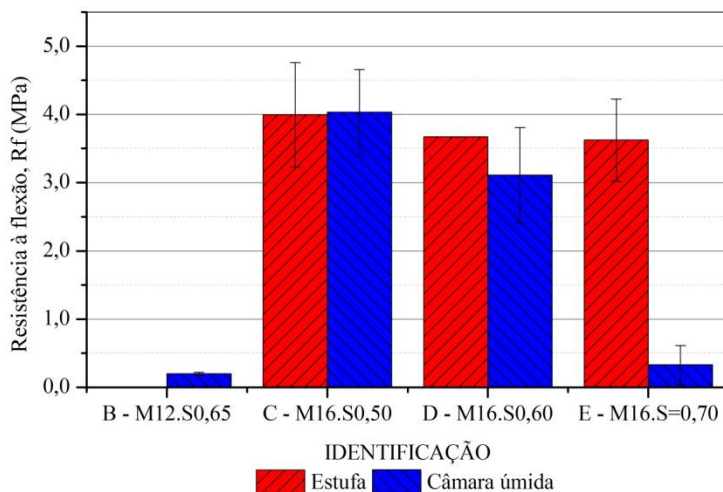
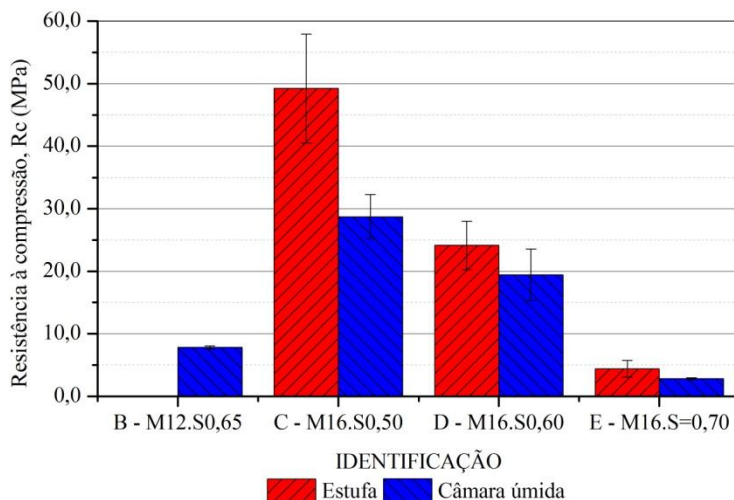


Figura 5 - Efeito da segunda cura na resistência à compressão.



Independente do tipo de cura, quanto menor a relação mássica entre solução ativadora e cinza volante, melhor o resultado de resistência à compressão.

3.2.4.2 Quanto ao emprego das diferentes prensas

Moldaram-se prismas para confrontar os resultados da prensa Instron e a prensa 2. Os resultados de resistência à flexão são apresentados na Figura 6, enquanto os de resistência à compressão na Figura 7.

Figura 6 - Resultados de resistência à flexão em diferentes prensas.

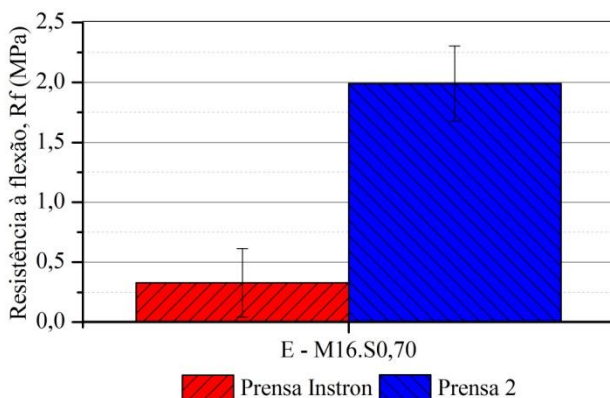
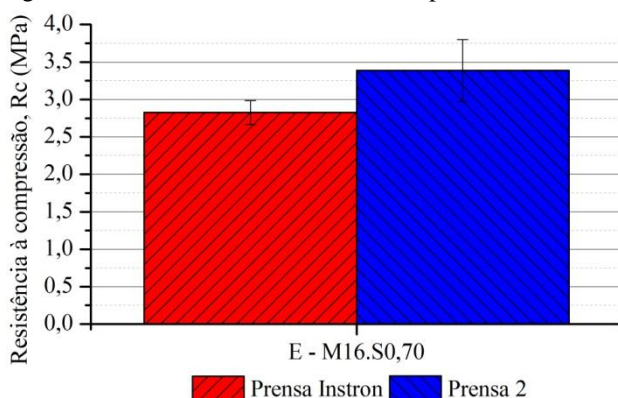


Figura 7 - Resultados de resistência à compressão em diferentes prensas.



A suspeita de que os valores de resistência à flexão da Prensa 2 não eram coerentes, tomando-se como referência a Prensa Instron, foi confirmada, pois pastas idênticas, com mesma dosagem e condições de

cura, apresentaram respostas diferentes. Como não faz parte do escopo verificar a variabilidade de resultados entre equipamentos diferentes, o resultado serviu para decidir que os ensaios subsequentes seriam executados na Prensa Instron, do NANOTEC.

3.2.4.3 Quanto ao desenvolvimento de resistência ao longo do tempo

As pastas ‘G’, ‘H’ e ‘I’ foram rompidas com 1, 3, 7 dias e os resultados de resistência à flexão e compressão estão nas Figuras 8 e 9.

Comparando-se os resultados de resistência à flexão segundo a idade, ‘G’ apresentou maior valor médio com 1 dia em relação à ‘H’, enquanto que com 7 dias este comportamento se inverteu.

Diferentemente para a resistência a compressão, as referidas pastas, ‘G’ e ‘H’, apresentaram valores próximos e crescentes com a idade. Interessante perceber que as pastas diferem entre si pela concentração molar da solução ativadora (8 M e 12M) e embora possuam a mesma relação solução ativadora por cinza volante, as misturas sejam compostas de diferentes razões mássicas entre cinza volante e hidróxido de sódio sólido (7,05 e 5,03). Sendo assim, existem outros fatores além dos parâmetros de dosagem, que podem ter interferido nos resultados obtidos.

Figura 8 - Efeito da composição na resistência à flexão ao longo do tempo.

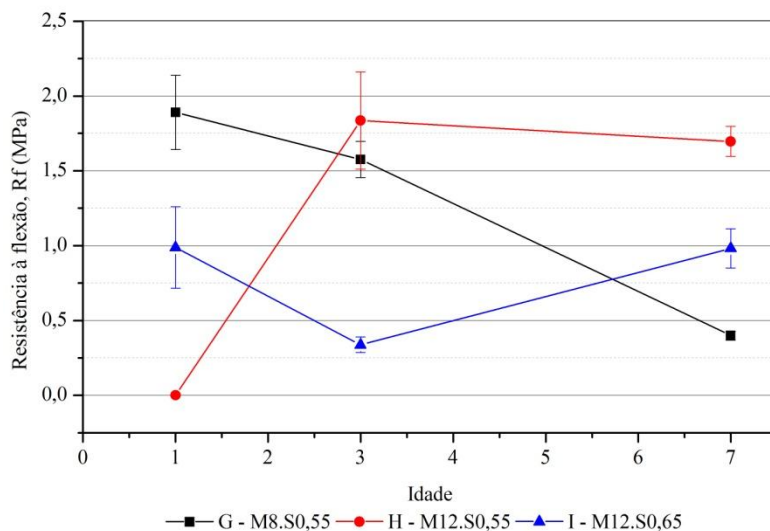
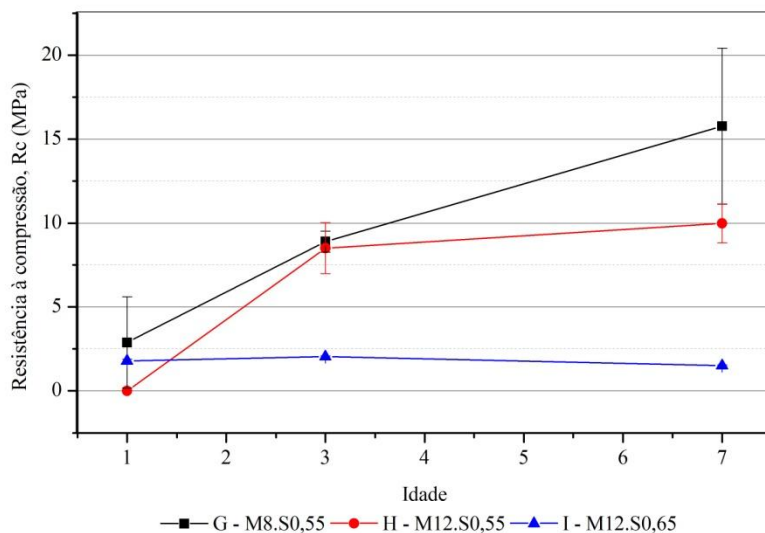


Figura 9 - Efeito da composição na resistência à compressão ao longo o tempo.



3.2.4.4 Quanto ao efeito da relação solução ativadora por cinza volante

O efeito da relação solução ativadora por cinza volante para uma mesma concentração molar foi investigado preliminarmente apenas para as pastas identificadas por 'J1', 'J2' e 'J3', com concentração molar igual a 12 e relações de 0,50; 0,55 e 0,60. Adicionalmente, avaliaram-se os resultados das pastas 'C', 'D' e 'E' e 'E', constituídas com uma molaridade igual a 16 e relações 0,50; 0,60 e 0,70. Os resultados de resistência à flexão de prismas estão na Figura 10, enquanto que os de resistência à compressão estão na Figura 11.

Figura 10 - Efeito da relação solução ativadora por cinza volante e concentração molar na resistência à flexão.

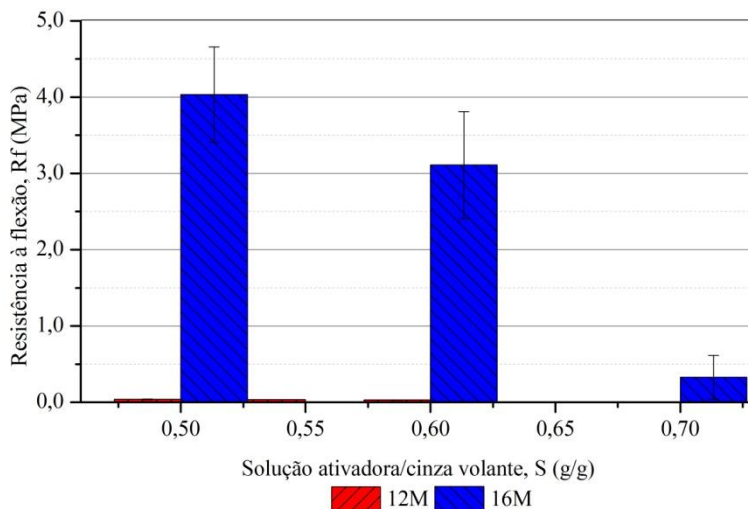
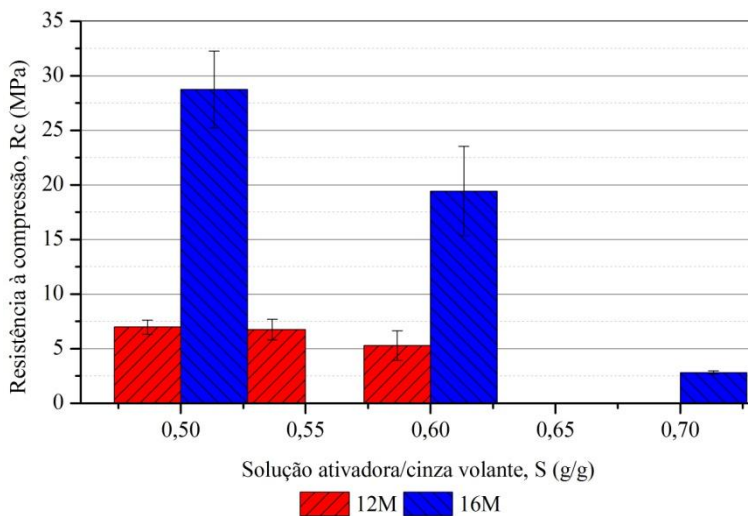


Figura 11 - Efeito da relação solução ativadora por cinza volante e concentração molar na resistência à compressão.



Percebe-se que ambos os parâmetros mecânicos diminuíram à medida que se aumentou a quantidade de líquido alcalino. Em outras

palavras, uma maior concentração molar e menor SA/CV produz geopolímeros mais resistentes.

Com a realização da Segunda Parte dos Testes Preliminares, chegaram-se as seguintes conclusões e considerações finais, adotadas no Programa Experimental Principal desta Dissertação.

- Parâmetros de dosagem: foi possível moldar pastas com molaridade de 8 M, 12 M e 16 M, além de relação solução ativadora por cinza volante de 0,50; 0,55; 0,60;
- Técnica de desmoldagem: os testes indicaram que o uso de filme plástico de PVC, envelopando as paredes do molde, foi a alternativa mais eficiente para desmoldar o corpo de prova sem prejudicar sua integridade, com a vantagem de melhorar o acabamento dos mesmos;
- Cinza volante moída: foi possível obter resultados mais satisfatórios de resistência à flexão e compressão;
- Descartou-se a segunda cura térmica;
- Uma cura de 22h mostrou-se tão eficiente quanto 24h;
- Prensa: foi realizado o ensaio de resistência à flexão em prismas na Prensa Instron e o ensaio de resistência à compressão na prensa Shimadzu. Sugeriu-se a verificação e calibração da “Prensa 2”;
- Não foi possível evidenciar uma evolução de resistência ao longo dos 7 dias;
- Melhorou-se o desempenho mecânico aumentando a concentração molar ou diminuindo a quantidade de solução ativadora por cinza volante.

3.3 PROGRAMA EXPERIMENTAL PRINCIPAL

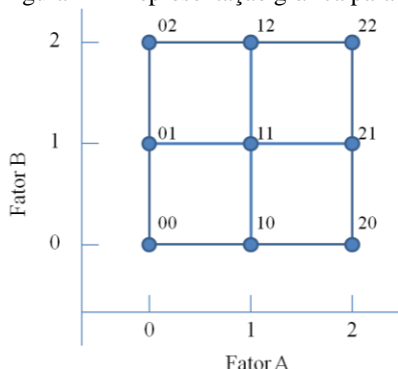
Propôs-se o desenvolvimento de geopolímeros confeccionado a partir de cinza volante, como fonte de aluminossilicatos, e solução ativadora de hidróxido de sódio. Variaram-se a composição das misturas e cura, com os seguintes fatores e níveis:

- Concentração molar do hidróxido de sódio (M): 8M, 12M e 16M;
- Relação mássica de solução ativadora/cinza volante (S): 0,50; 0,55; 0,60;
- Temperatura de cura (T): 45°C, 65°C e 85°C.

Os parâmetros de respostas foram: resistências à flexão (Rf) e compressão (Rc), em idades de 1, 3, 7 e 28 dias.

Programou-se um experimento dividido em dois blocos, do tipo fatorial 3^k , com k fatores igual a 2. Do menor para o maior nível atribuiu-se a identificação '0', '1' e '2', segundo Montgomery (1996), de modo que os tratamentos foram combinados como se esquematiza na Figura 12.

Figura 12 - Representação gráfica para combinação de 3^2 tratamentos



Fonte: Adaptado de Montgomery (1996).

Para o primeiro bloco, os fatores de controle foram: temperatura de cura (T) e concentração molar (M), para uma relação solução ativadora/cinza volante (S) constante e igual a 0,55. As nove combinações possíveis foram definidas conforme Tabela 18.

Tabela 18 - Definição das combinações para os fatores temperatura e concentração molar.

#	COMPOSIÇÃO	M (M)	S (g/g)	T (°C)
1	M8.S0,55.T45	8	0,55	45
2	M12.S0,55.T45	12	0,55	45
3	M16.S0,55.T45	16	0,55	45
4	M8.S0,55.T65	8	0,55	65
5	M12.S0,55.T65	12	0,55	65
6	M16.S0,55.T65	16	0,55	65
7	M8.S0,55.T85	8	0,55	85
8	M12.S0,55.T85	12	0,55	85
9	M16.S0,55.T85	16	0,55	85

Legenda: M (molaridade); S (relação solução ativadora por cinza volante); T (temperatura de cura).

O segundo bloco, por sua vez, foi composto dos fatores temperatura de cura (T) e relação solução ativadora/cinza (S), para uma molaridade (M) constante e igual a 12. Contém as combinações da Tabela 19.

Tabela 19 - Definição das combinações para os fatores temperatura e relação solução ativadora/cinza volante.

#	COMPOSIÇÃO	M (M)	S (g/g)	T (°C)
1	M12.S0,50.T45	12	0,50	45
2	M12.S0,55.T45	12	0,55	45
3	M12.S0,60.T45	12	0,60	45
4	M12.S0,50.T65	12	0,50	65
5	M12.S0,55.T65	12	0,55	65
6	M12.S0,60.T65	12	0,60	65
7	M12.S0,50.T85	12	0,50	85
8	M12.S0,55.T85	12	0,55	85
9	M12.S0,60.T85	12	0,60	85

Legenda: M (molaridade); S (relação solução ativadora por cinza volante); T (temperatura de cura).

As composições ‘M12.S0,55.T45’, ‘M12.S0,55.T65’ e ‘M12.S0,55.T85’, aparecem em ambos os projetos, assim, ao final tem-se 15 e não 18 tratamentos, elencados na Tabela 20.

Tabela 20 - Definição dos tratamentos.

TRATAMENTO	M (M)	S (g/g)	T (°C)
A - M12S0,50T45	12	0,50	45
B - M12S0,55T45	12	0,55	45
C - M12S0,60T45	12	0,60	45
D - M8S0,55T45	8	0,55	45
E - M16S0,55T45	16	0,55	45
F - M12S0,50T65	12	0,50	65
G - M12S0,55T65	12	0,55	65
H - M12S0,60T65	12	0,60	65
I - M8S0,55T65	8	0,55	65
J - M16S0,55T65	16	0,55	65
K - M12S0,50T85	12	0,50	85
L - M12S0,55T85	12	0,55	85
M - M12S0,60T85	12	0,60	85
N - M8S0,55T85	8	0,55	85
O - M16S0,55T85	16	0,55	85

Legenda: M (Molaridade); S (relação solução ativadora/cinza volante); T (temperatura).

Adotou-se a repetitividade como sendo três corpos de prova por idade, de modo que ao total foram moldados e avaliados 180 corpos de prova prismáticos, nas dimensões de 4 cm x 4 cm x 16 cm.

3.3.1 Materiais precursores

3.3.1.1 Cinza volante

Empregou-se a cinza volante proveniente da Central Termoelétrica Jorge Lacerda, localizada em Capivari de Baixo (Santa Catarina), da Tractebel Energia. A cinza foi moída por cinco ciclos de 110 minutos, em moinho de bolas AMEF, modelo AMBI 480 X 400, com 120 bolas de aço de 29,7 mm de diâmetro e 1.310 g de massa unitária, em conjunto com 150 bolas de 19,2 mm e 360 g, apresentado na Figura 13.

Figura 13 - Moinho de bolas AMEF (a) Apresentação geral; (b) Detalhe interno.



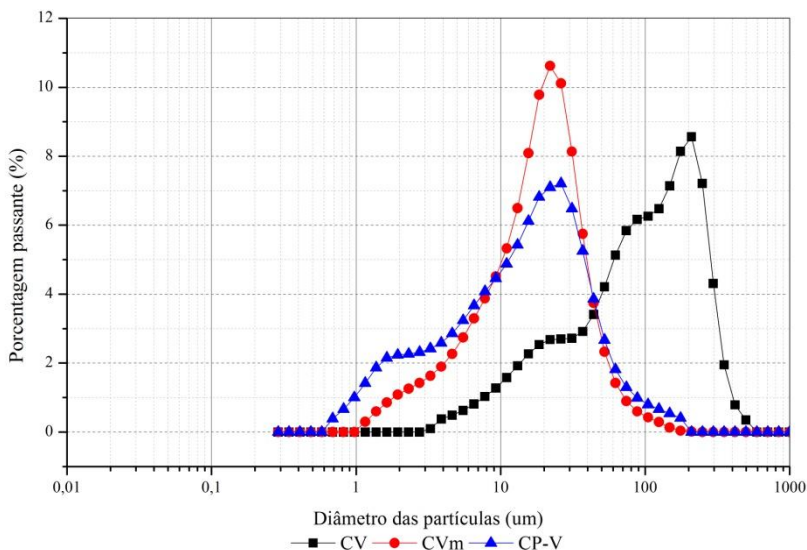
Ao final da moagem coletou-se amostra para avaliação da distribuição granulométrica, obtida a partir do granulômetro a laser Microtrac modelo S3500 (vide Figura 14), por via seca, com índice de refração de 1,81. Foram preparados três exemplares de cerca de 20 g, depositado sem adensamento nas calhas.

Figura 14 - Granulômetro Microtrac.



A nova distribuição granulométrica, exibida na Figura 15, mostrou maior teor de partículas finas quando comparada à cinza volante não moída (CV), e aproximou-se do cimento Portland CP-V ARI (CP-V). O diâmetro correspondente ao tamanho médio dos grãos, isto é, pelo qual passaram 50% das partículas da cinza, definido por D50, reduziu de 90,98 μm para 16,19 μm . Obteve-se um material tão fino quanto o de Fernández-Jiménez e Palomo (2005), e superou Panias; Giannopoulou e Perraki (2007) e Diaz-Loya; Allouche e Vaidya (2011).

Figura 15–Distribuição das porcentagens retidas: cinza volante não moída (CV), cinza volante moída (CVm) e cimento CP V – ARI (CP-V).



A massa específica da cinza volante foi determinada por meio de picnometria e resultou em $1,82 \text{ g/cm}^3$.

Por sua vez, a composição química dos óxidos, apresentada na

Tabela 21, foi obtida por ensaio de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX) com um analisador Philips Analytical PW 2400. As amostras na forma de pastilha com diâmetro de 2 cm continham aproximadamente 2g de cinza volante. O material era colocado em molde cilíndrico e posteriormente submetido a uma carga de 4000 kgf.

Tabela 21 – Composição química de cinza volante.

ELEMENTO	CINZA VOLANTE
SiO ₂	64,1
Al ₂ O ₃	22,9
Fe ₂ O ₃	2,2
K ₂ O	2,0
CO ₂ *	1,5
CaO	1,4
TiO ₂	1,4
MgO	0,6
Na ₂ O	0,2
SO ₃	0,2
P ₂ O ₅	0,10
MnO	0,00

* O teor de CO₂ representa o valor da perda ao fogo (L.O.I.) à temperatura de 1000°C.

A relação Si:Al é de 2,8, tal que o geopolímero formado pode ser considerado um polissialatossiloxo ou polissialatodissiloxo (vide Tabela 9).

Por fim, a fração de óxidos reativos, dado pela soma dos teores de Al₂O₃, SiO₂ e Fe₂O₃, foi de 89,2%, indicando o potencial reativo do precursor aluminossilicato. Apresentou, ainda, um valor intermediário de teor de carbono, dado por CO₂, de 1,50%; e baixo CaO (1,40%).

3.3.1.2 Ativador químico

O reagente responsável pela ativação química foi o hidróxido de sódio, da empresa Carbocloro, fornecido em escamas, cujas características físico-químicas foram informadas pela empresa fornecedora, Buschle & Lepper, e apresentadas na Tabela 22.

Tabela 22 - Características físico-químicas do hidróxido de sódio

DETERMINAÇÃO	RESULTADOS
Alcalinidade total	98,42%
Carbonatos (Na_2CO_3)	<0,60%
Cloretos (NaCl)	<0,030%
Ferro (Fe)	<6,0 ppm
Densidade	2,13 g/cm ³
Aspecto visual	Escamas

Fonte: (BRANCO, 2012).

Prepararam-se 60 soluções de hidróxido de sódio, nas concentrações de 8 M, 12 M e 16 M. A dissolução foi realizada com água destilada, inicialmente em béquer e finalizada em balão volumétrico quando a temperatura da solução estava baixa o suficiente que permitisse o seu manuseio.

Para uma solução 8 M o valor médio de massa específica foi de 1,23 g/cm³ e de massa de soluto em relação à solução de 0,26, enquanto que para 12M os valores foram de 1,33 g/cm³ e 0,36, e para 16M 1,41 g/cm³ e 0,45, respectivamente. No APÊNDICE 2: *Solução ativadora e composição das misturas* apresentam-se os valores individuais medidos e calculados para cada solução.

3.3.2 Proporcionamento das misturas e razão mássica entre constituintes

Na Tabela 23 apresenta-se a dosagem dos materiais precursores e razões mássicas entre constituintes, com base na metodologia de cálculo detalhada anteriormente.

Tabela 23–Dosagem dos materiais e razões mássicas entre constituintes.

NOME	m'_{cv} (g)	m'_{HS} (g)	$HS_{(s)}$ (g)	Ag (g)	CV/ $HS_{(s)}$	CV/ Ag	$HS_{(s)}/$ Ag
M12.S0,50	1.120,4	560,2	202,9	357,3	5,52	3,14	0,57
M12.S0,55	1.076,6	592,2	214,4	377,7	5,02	2,85	0,57
M12.S0,60	1.036,2	621,7	225,1	396,6	4,60	2,61	0,57
M8.S0,55	1.120,0	616,0	159,8	456,2	7,01	2,46	0,35
M16.S0,55	1.103,7	607,1	275,7	331,3	4,00	3,33	0,83

Legenda: m'_{cv} (massa de cinza volante); m'_{HS} (massa de solução de hidróxido de sódio); $HS_{(s)}$ (quantidade de hidróxido de sódio sólido); Ag (água).

Ficou evidente que quanto maior a concentração molar da solução, menor a quantidade de cinza volante em relação ao hidróxido de sódio sólido e as razões entre cinza volante e água, e hidróxido de sódio em relação água (Figura 16). Variando a relação solução ativadora/cinza volante, aumentou-se a fração de cinza volante em relação à água e em relação ao hidróxido de sódio, diminuindo-se o valor de S (Figura 17).

Figura 16 - Razão mássica em função da concentração molar.

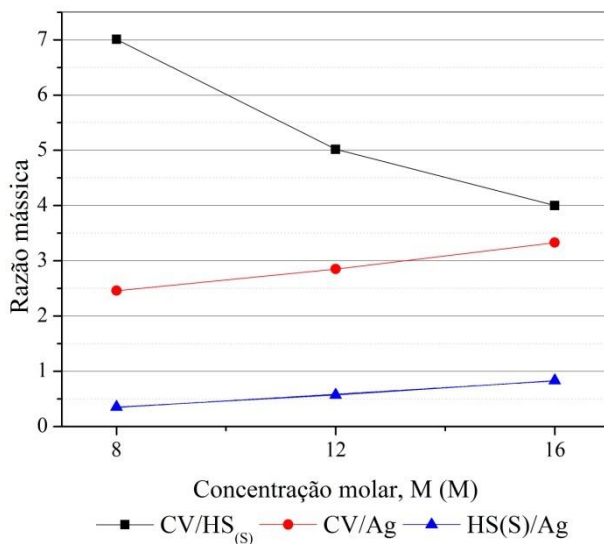
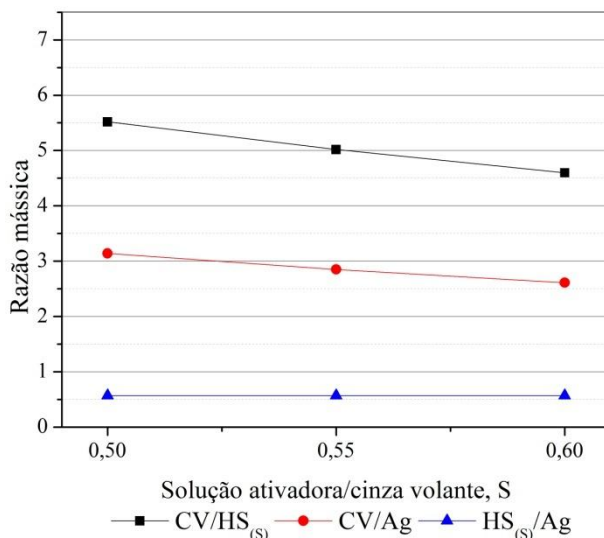


Figura 17 - Razão mássica em função da solução ativadora/cinza volante.



Portanto, para uma faixa estreita de valores de S praticáveis, como foi o caso deste Programa Experimental, pode-se optar por um aumento da concentração molar da solução para disponibilizar maior quantidade de álcalis, mantendo-se constante a relação solução ativadora/cinza volante considerada adequada quanto à trabalhabilidade da mistura.

3.3.3 Procedimento: amassamento, moldagem, cura e caracterização dos corpos de prova

O amassamento das misturas foi realizado em agitador mecânico da marca TEDEMIX, modelo ML-03 (Figura18a), cujo motor elétrico suporta uma rotação de 1760 RPM e possui uma potência de 0,75 HP com haste tipo *cawles* (Figura18).

À solução ativadora adicionou-se a cinza volante e a agitação ocorreu por 2 minutos. Parou-se a mistura por no máximo 1 minuto para desprender acúmulos na parede do recipiente e reiniciou-se o processo até completar 5 minutos. A frequência de agitação foi de 25 Hz, equivalente a 733 RPM.

Figura18 - Agitador mecânico (a) apresentação do equipamento; (b) haste tipo *cawles*.



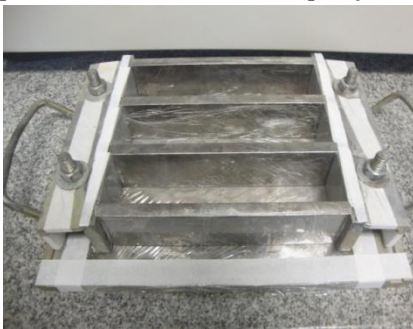
(a)



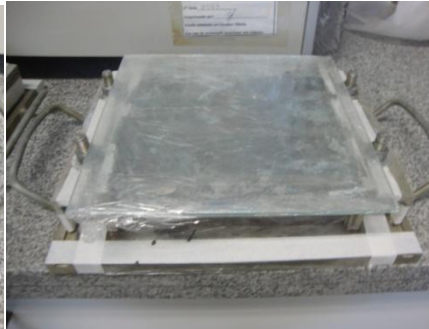
(b)

A pasta foi vertida em moldes prismáticos, de 4cm x 4cm x 16cm, devidamente preparados com uma camada de filme plástico (Figura 19a). Cada conjunto com três prismas foi moldado para uma idade. Para minimizar o efeito da evaporação da solução ativadora, a superfície dos corpos de prova foi protegida por plástico e placa de vidro (Figura 19b).

Figura 19 - Moldes prismáticos (a) preparados para moldagem; (b) com o vidro para minimizar o efeito da evaporação.



(a)



(b)

A duração da cura térmica foi de 22 horas em estufa microprocessada com circulação forçada de ar (Figura 20a). Aguardou-se uma hora para desmoldar os prismas, que permaneceram no interior da estufa com a porta aberta para evitar variações bruscas de temperatura (Figura 20b).

Figura 20 - Estufa (a) visão externa; (b) acomodação dos moldes.



Foram medidas as dimensões das arestas e massa, em quatro repetições cada, para determinar a massa específica da mistura endurecida. Na Tabela 24 apresentam-se o valor médio da massa específica (ME) e o desvio padrão (DP) dos quinze prismas moldados para cada mistura e temperatura.

Tabela 24 - Massa específica dos corpos de prova.

IDENTIFICAÇÃO	ME (g/cm ³)	DP
A - M12.S0,50.T45	1,90	0,00
B - M12.S0,55.T45	1,90	0,00
C - M12.S0,60.T45	1,88	0,01
D - M8.S0,55.T45	1,83	0,01
E - M16.S0,55.T45	2,00	0,01
F - M12.S0,50.T65	1,89	0,00
G - M12.S0,55.T65	1,86	0,02
H - M12.S0,60.T65	1,85	0,01
I - M8.S0,55.T65	1,80	0,02
J - M16.S0,55.T65	1,93	0,02
K - M12.S0,50.T85	1,81	0,02
L - M12.S0,55.T85	1,83	0,01
M - M12.S0,60.T85	1,80	0,02
N - M8.S0,55.T85	1,75	0,04
O - M16.S0,55.T85	1,85	0,04

Através da análise de variância (vide Tabelas 25 e 26) conclui-se que os tratamentos empregados influenciaram a massa específica dos corpos de prova, que diminuiu com o aumento da temperatura de cura e da relação solução ativadora por cinza volante. Corpos de prova mais compactos foram obtidos empregando-se maior concentração molar da solução ativadora.

Tabela 25 - ANOVA: Efeito da molaridade e temperatura na massa específica de corpos de prova.

FONTE	SQ	GDL	MQ	F	p
M	0,3128	2	0,1564	262,9	0,000000
T	0,0956	2	0,0478	80,3	0,000000
M*T	0,0147	4	0,0037	6,2	0,000203

Legenda: SQ (Soma dos quadrados); GDL (graus de liberdade); MQ (média dos quadrados), F (valor F), p (valor p).

Tabela 26 - ANOVA: Efeito da relação solução ativadora por cinza volante e temperatura na massa específica de corpos de prova.

FONTE	SQ	GDL	MQ	F	p
S	0,0117	2	0,0058	14,8	0,000002
T	0,1264	2	0,0632	160,5	0,000000
S*T	0,0052	4	0,0013	3,3	0,014004
Erro	0,0390	99	0,0004		

Legenda: SQ (Soma dos quadrados); GDL (graus de liberdade); MQ (média dos quadrados), F (valor F), p (valor p).

Foram desenvolvidos prismas com massa específica entre 1,75 a 2,00 g/cm³, valores próximos aos divulgados pelos autores Panias; Giannopolou e Perraki (2007), Temuujin, Van Riessen e Mackenzie (2010) e Diaz-Loya e Vaidya (2011), mencionados no Capítulo 2 de Revisão Bibliográfica.

3.3.4 Avaliação das propriedades mecânicas

Os corpos de prova foram submetidos aos ensaios de resistência à flexão e compressão, com base na norma europeia BS EN 196-1:2005 – *Methods of testing cement - Part 1: Determination of strength*.

O ensaio de resistência à flexão foi conduzido a uma taxa de carregamento de (50±10) N/s, em prensa computadorizada Instron 5569

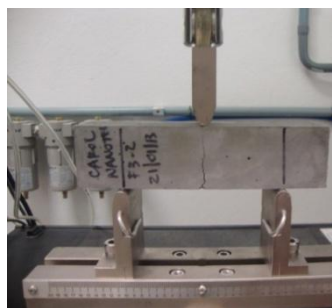
(Figura 21), com resistência de ruptura calculada pela Equação 9, onde: R_f é o valor de resistência à flexão, em MPa; F_f a carga de ruptura de flexão em N; l é a distância entre os apoios, em mm; b é o lado da seção, em mm, e h altura da seção, em mm.

$$R_f = \frac{1,5.F_f.l}{b.h^2} \quad \text{Equação 9}$$

Figura 21 - Ensaio de Flexão (a) Prensa Instron 5569; (b) Corpo de prova em fim de ensaio.



(a)



(b)

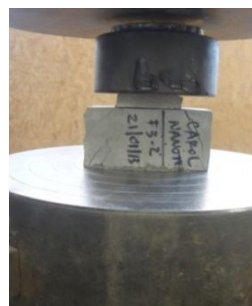
Cada metade de prisma, obtida do procedimento anterior, foi ensaiada à compressão com uma taxa de aplicação de carga de (2.400 ± 200) N/s em prensa de ensaio universal Shimadzu (Figura 22) e tensão calculada a partir da Equação 10, onde: R_c é o valor de resistência à compressão, em MPa; F_c a carga de ruptura, de compressão, em N; e 1600 é a área de aplicação de carga (40 mm x 40 mm).

$$R_c = \frac{F_c}{1600} \quad \text{Equação 10}$$

Figura 22 - Ensaio de compressão (a) prensa Shimadzu; (b) corpo de prova em fim de ensaio.



(a)



(b)

Os resultados de resistência à flexão e compressão foram apresentados, avaliados e discutidos em etapas, primeiramente para cada temperatura de cura e, na sequência para cada idade de ensaio. Em uma análise final, comparou-se o desempenho com a razão mássica entre constituintes.

Por fim, a verificação de interação entre os fatores para os tratamentos adotados foi conduzida por análise de variância e posterior comparação por Tukey, a uma confiabilidade de 95%, com auxílio do software *Statistica 6.0*.

3.3.5 Cálculo das emissões de CO_{2-eq}

A partir dos fatores de emissão apresentados na Revisão de Literatura (vide 2.4.3 - *Emissão de CO₂*) e do proporcionamento das misturas avaliadas (vide Tabela 23, do item 3.3.2 - *Proporcionamento das misturas e razão mássica entre constituintes*), calcularam-se as emissões de CO_{2-eq} relativas aos materiais empregados.

Para tanto, determinou-se a fração de cinza volante e de hidróxido de sódio em 1 tonelada de pasta fresca. Multiplicou-se o fator de emissão correspondente e a soma dos dois valores resultam na emissão total de dióxido de carbono na pasta de geopolímero.

Ao final, foram estimadas as emissões de CO_{2-eq} para uma pasta de cimento Portland, para um mesmo nível de resistência à compressão obtido com geopolímeros, a fim de comparar os resultados e verificar se o geopolímero moldado nas condições descritas nesta Dissertação pode ser em uma primeira análise, considerado mais interessante também do ponto de vista ambiental.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de resistência à flexão e compressão são apresentados e avaliados para cada temperatura, segundo idade e composição da pasta. Em seguida, são ilustradas as interações entre os fatores idade \times concentração molar e idade \times relação solução ativadora por cinza volante. As barras verticais representam um desvio padrão para mais e um para menos.

Procurou-se estabelecer uma comparação numérica com os resultados de resistência à compressão de Palomo; Alonso; Fernández-Jiménez (2004) e de resistência à flexão e compressão de Fernández-Jiménez e Palomo (2005). Importante mencionar que estes resultados foram selecionados entre os diversos autores citados no Capítulo 0, de Revisão de Literatura, dada a proximidade dos parâmetros de dosagem, cura e dimensões dos corpos de prova, porém a comparação deve ser cautelosa já que cada estudo foi conduzido em argamassa e com cinza volante com composição química diferente. As particularidades de cada programa experimental são rerepresentadas na Tabela 27.

Tabela 27 - Diferenças entre o Programa Experimental dos autores mencionados e desta Dissertação.

AUTORES	ESTUDO	Si:Al (%)	M (M)	S (g/g)	T (°C)	D (h)
Palomo; Alonso; Fernández-Jiménez (2004)	Argamassa	1,77	8	0,30	45, 65, 85	20
Fernández-Jiménez e Palomo (2005)	Argamassa	2,14	6, 8, 12	0,35	85	20
Livi (2013)	Pasta	2,8	8, 12, 16	0,50; 0,55; 0,60	45, 65, 85	22

Legenda: M (concentração molar), S (relação solução ativadora por cinza volante), T (temperatura de cura), D (duração).

Com o emprego do software *Statistica 6.0*, para uma confiabilidade de 95%, os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) para verificação da existência ou não de diferenças significativas e à comparação múltipla de médias pelo teste de Tukey.

Do mesmo modo, procedeu-se com os resultados de resistência com 1, 3, 7 e 28 dias, mas como foco na verificação do efeito de particularidades ou influência da temperatura. Para complementar a análise apresentaram-se as interações entre os fatores: concentração

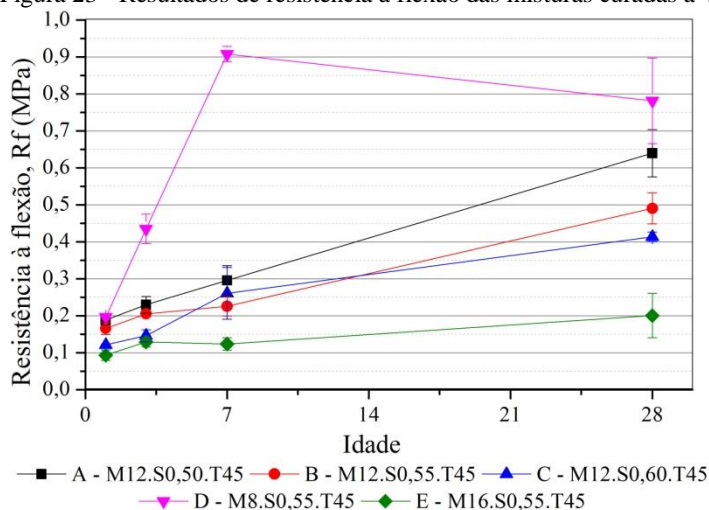
molar \times temperatura e relação solução ativadora/cinza volante \times temperatura, bem como a análise de variância (ANOVA) e comparação de médias por Tukey.

4.1 RESULTADOS DE RESISTÊNCIA

4.1.1 Misturas curadas a 45°C

Os resultados de resistência à flexão para as pastas ‘A’, ‘B’, ‘C’, ‘D’, ‘E’, submetidas à cura térmica de 45°C, são expostos na Figura 23.

Figura 23 - Resultados de resistência à flexão das misturas curadas a 45°C.



Ainda que os valores de flexão sejam baixos, as pastas apresentaram ganho de resistência ao longo do tempo, com destaque para a ‘D’ (com concentração 8 M e relação solução ativadora por cinza volante 0,55) cuja resistência à flexão aumentou de 0,20 MPa com 1 dia para 0,78 MPa aos 28 dias.

A análise de variância resumida na Tabela 28, para uma confiabilidade de 95%, indicou a existência de diferenças significativas entre os valores médios de resistência à flexão de corpos de prova curados a 45°C, para os fatores concentração molar (M), idade (I), bem como a interação entre eles (M*I). Houve um ganho de resistência com a idade e com a diminuição da concentração molar da solução ativadora.

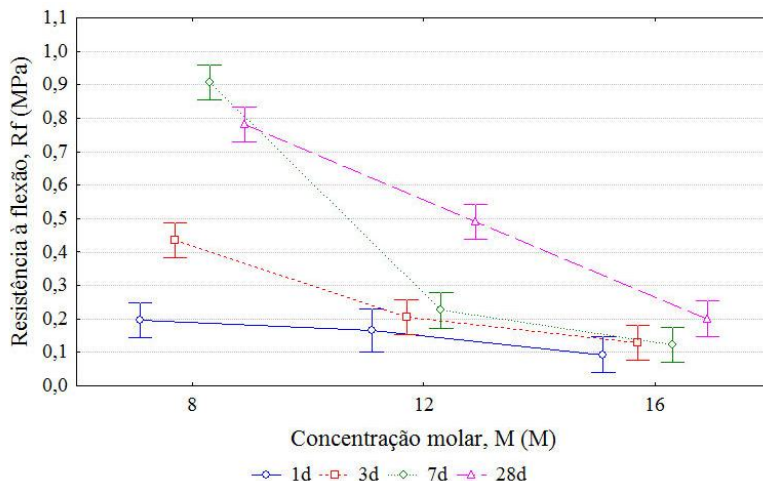
Tabela 28 – ANOVA para os fatores concentração molar e idade, resistência à flexão das misturas curadas a 45°C.

FATOR	SQ	GDL	MQ	F	p
M	1,236	2	0,618	318,631	0,000
I	0,596	3	0,199	102,471	0,000
M*I	0,520	6	0,087	44,669	0,000
Erro	0,045	23	0,002		

Legenda: SQ (Soma dos quadrados); GDL (graus de liberdade); MQ (média dos quadrados), F (valor F), p (valor p).

Como pode ser observado na Figura 24 e em concordância com a comparação múltipla de médias pelo teste de Tukey, aceitaram-se iguais as pastas preparadas com concentração molar igual a 8 M, ensaiadas com 1 dia, igual a 12 M com 1, 3 e 7 dias e a 16M, em todas as idades, com resistência à flexão média de 0,2 MPa.

Figura 24 – Interação entre fatores concentração molar e idade na resistência à flexão das misturas curadas a 45 °C.



Também houve diferenças significativas entre os resultados de resistência à flexão de corpos de prova curados a 45°C seja por efeito da relação solução ativadora por cinza volante (S) e idade (I), ou a interação entre eles (S*I), conforme Tabela 29. O desempenho mecânico

foi superior com o aumento da idade e diminuição da quantidade de solução ativadora por cinza volante.

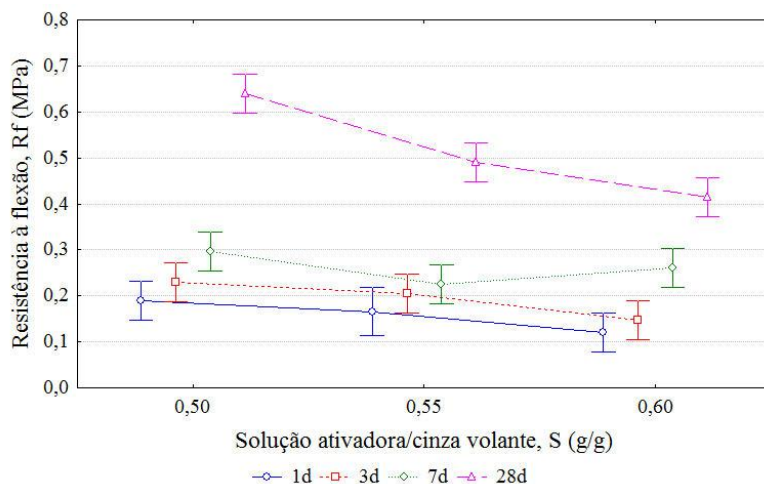
Tabela 29 – ANOVA para os fatores solução ativadora por cinza volante e idade, resistência à flexão das misturas curadas a 45°C.

FATOR	SQ	GDL	MQ	F	p
S	0,065	2	0,033	26,196	0,000
I	0,678	3	0,226	181,045	0,000
S*I	0,039	6	0,006	5,188	0,002
Erro	0,029	23	0,001		

Legenda: SQ (Soma dos quadrados); GDL (graus de liberdade); MQ (média dos quadrados), F (valor F), p (valor p).

Para 1, 3 e 7 dias foram obtidos valores de resistência à flexão considerados iguais, inferiores a 0,26 MPa, independente do valor de S. Aos 28 dias aceitou-se a não existência de diferenças significativas entre as médias de S iguais a 0,60 e 0,55, sendo estas inferiores a 0,50, como pode ser visualizado na Figura 25.

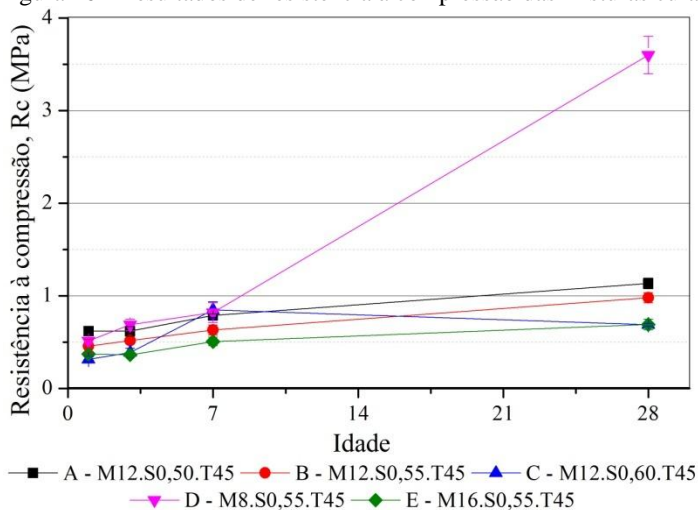
Figura 25- Interação entre fatores relação solução ativadora por cinza volante e idade na resistência à flexão das misturas curadas a 45 °C.



Os resultados de resistência à compressão das misturas curadas a 45°C são apresentados na Figura 26. Destacou-se, novamente, a pasta 'D', cuja resistência aos 28 dias foi significativamente superior a 1 dia.

Para as demais, os resultados oscilaram durante 1, 3 e 7 dias, com pequeno ganho aos 28 dias.

Figura 26 - Resultados de resistência à compressão das misturas curadas a 45°C.



Foram atingidos valores de resistência à compressão de até 3,60 MPa, sendo a média para 8 M igual a 1,40 MPa, abaixo ao de Palomo, Alonso e Fernández-Jiménez (2004), que para uma concentração de 8 molar e razão mássica entre solução ativadora por cinza volante de 0,30 obtiveram resultados da ordem de 10 MPa. A cinza volante dos autores contém menor teor de sílica por alumina e o geopolímero foi confeccionado com menor concentração molar da solução ativadora, tal que poderia se esperar menor resistência. O desempenho superior dos referidos autores, no entanto, pode ser justificado pela dosagem reduzida de líquido alcalino. Outros fatores também podem estar associados, como uma maior disponibilidade de sílica reativa, a finura do material, além da presença de agregado com 95% de quartzo puro.

Analogamente ao que foi desenvolvido para os valores médios de resistência à flexão, verificou-se a variação entre os fatores concentração molar e idade (vide Tabela 30). À medida que se diminuiu a molaridade (M) foram obtidos resultados crescentes de resistência, os quais evoluíram ao longo do tempo (I).

Tabela 30 – ANOVA para os fatores concentração molar e idade, resistência à compressão das misturas curadas a 45°C.

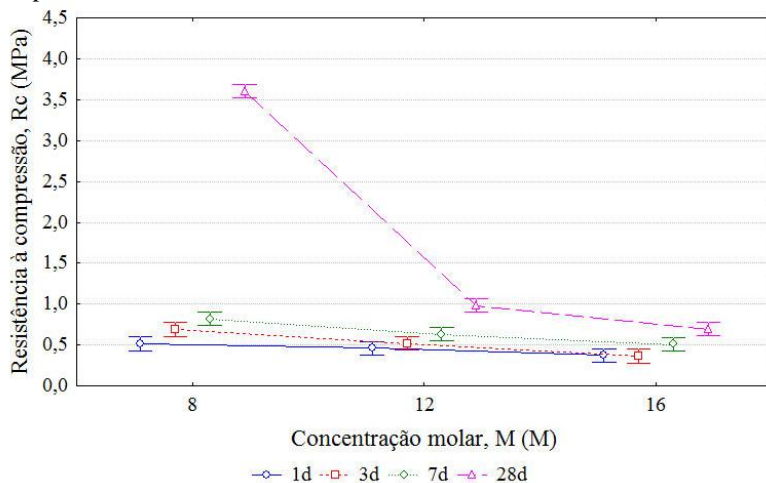
FATOR	SQ	GDL	MQ	F	p
M	5,802	2	2,901	590,858	0,000
I	10,181	3	3,394	691,213	0,000
M*I	9,933	6	1,655	337,161	0,000
Erro	0,118	24	0,005		

Legenda: SQ (Soma dos quadrados); GDL (graus de liberdade); MQ (média dos quadrados), F (valor F), p (valor p).

A Figura 27, aliada à comparação de médias por Tukey, indicou que com 1 e 3 dias, as concentrações molares mostraram o mesmo nível de resistência à compressão, inferior a 1 MPa. Para 28 dias, diminui-se a resistência com o aumento da concentração molar, de modo que para 8 M a resistência à compressão média foi de 3,60 MPa, enquanto que para 12 M foi de 0,98 MPa e, finalmente, 0,69 MPa para 16M.

Associou-se a este comportamento a baixa temperatura de cura, que não permitiu o pleno consumo da solução ativadora para as reações de policondensação e consequente enrijecimento da matriz. Isso porque uma solução preparada com concentração 8 M possui viscosidade mais baixa e demanda menor energia de ativação na forma de calor.

Figura 27 – Interação entre fatores concentração molar e idade na resistência à compressão das misturas curadas a 45°C.



Pela análise de variância sintetizada na Tabela 31, também os fatores relação solução ativadora por cinza volante (S), idade (I), e sua interação (S*I), influenciaram os resultados de resistência à compressão das misturas curadas a 45°C.

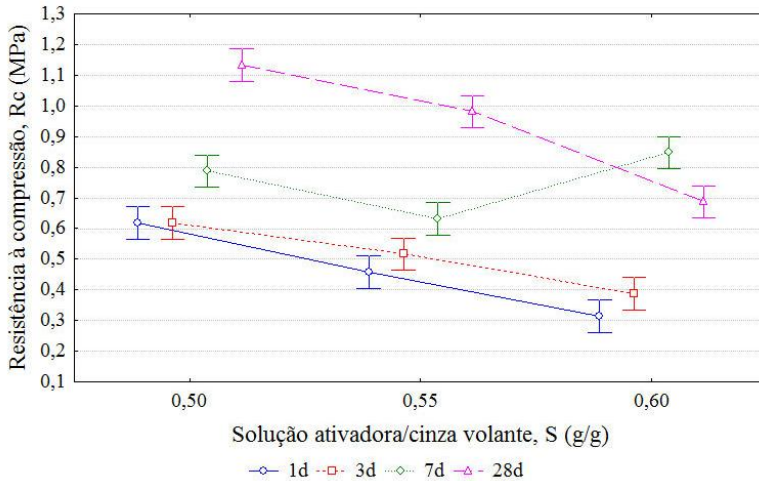
Tabela 31 – ANOVA para os fatores relação solução ativadora por cinza volante e idade, resistência à compressão das misturas curadas a 45°C.

FATOR	SQ	GDL	MQ	F	p
S	0,324	2	0,162	83,008	0,000
I	1,312	3	0,437	224,049	0,000
S*I	0,279	6	0,046	23,789	0,000
Erro	0,047	24	0,002		

Legenda: SQ (Soma dos quadrados); GDL (graus de liberdade); MQ (média dos quadrados), F (valor F), p (valor p).

Razões mássicas decrescentes entre solução ativadora e cinza volante, assim como a evolução da idade tenderam a produzir misturas com maior resistência à compressão (Figura 28), porém pela comparação múltipla de médias de Tukey não foram constatadas diferenças significativas para os resultados com 1 e 3 dias (0,46 MPa e 0,51 MPa), ambos inferiores a 28 dias (0,93 MPa). No caso de S igual a 0,55, os resultados com 1, 3 e 7 dias foram semelhantes (0,54 MPa), enquanto que os valores médios para as misturas compostas de S igual a 0,60 aos 28 dias não diferem estatisticamente de S 0,50 com 1, 3 e 7 dias.

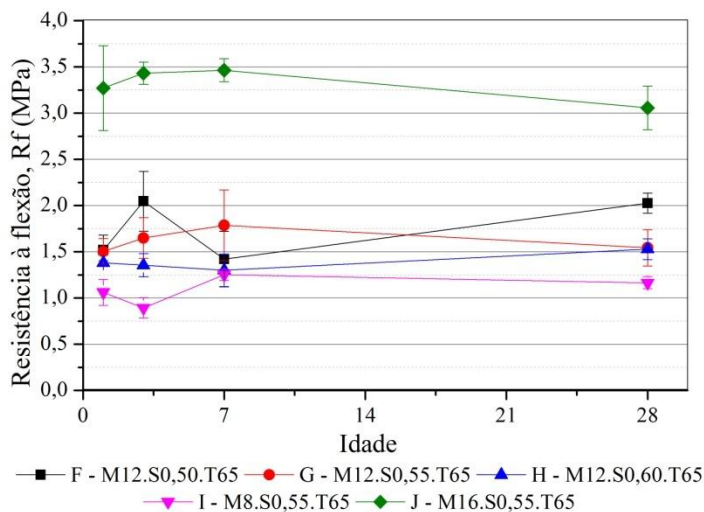
Figura 28 – Interação entre fatores relação solução ativadora por cinza volante e idade nos resultados de resistência à compressão das misturas curadas a 45°C.



4.1.2 Misturas curadas a 65°C

Os resultados de resistência à flexão das misturas curadas a 65°C, intituladas ‘F’, ‘G’, ‘H’ e ‘I’, apresentaram valores flutuantes de resistência à flexão com a idade, de modo que não se observou uma tendência de comportamento. Enquanto a pasta ‘J’, composta de 12 M e S 0,55 atingiu resistências de 3,27 MPa com 1 dia e 3,06 MPa com 28 dias, as demais exibiram valores próximos de 1 MPa a 2 MPa (Figura 29).

Figura 29 - Resultados de resistência à flexão das misturas curadas a 65°C.



A partir análise de variância executada com um nível de significância de 5%, aceitaram-se iguais os resultados de resistência à flexão considerando-se os fatores idade (I) e a interação idade \times concentração molar ($M \times I$), segundo Tabela 32.

Tabela 32 – ANOVA para os fatores concentração molar e idade, resistência à flexão das misturas curadas a 65°C.

FATOR	SQ	GDL	MQ	F	p
M	32,080	2	16,040	326,933	0,000
I	0,334	3	0,111	2,273	0,106
$M \times I$	0,338	6	0,056	1,147	0,366
Erro	1,177	24	0,049		

Legenda: SQ (Soma dos quadrados); GDL (graus de liberdade); MQ (média dos quadrados), F (valor F), p (valor p).

Quando há participação do fator relação solução ativadora por cinza volante, a conclusão da análise de variância é diferenciada, pois não existiram diferenças significativas entre resultados obtidos em diferentes idades. A razão mássica entre materiais precursores (S), combinada ou não com a idade (I), pode influenciar no desempenho (Tabela 33).

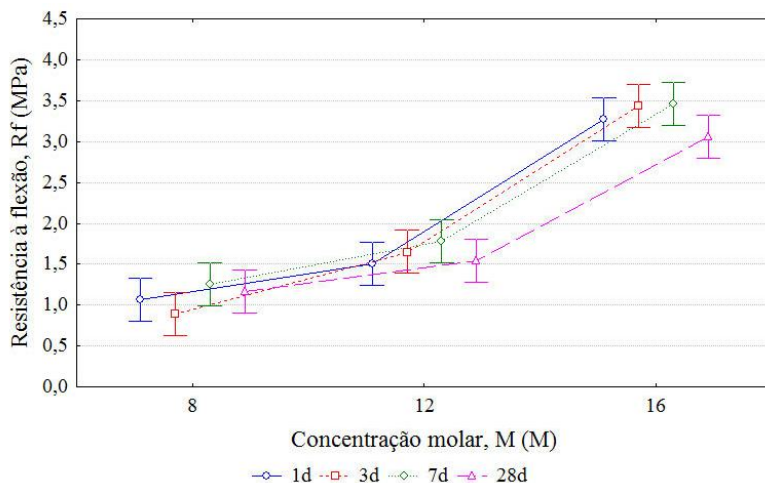
Tabela 33 – ANOVA para os fatores relação solução ativadora por cinza volante e idade, resistência à flexão das misturas curadas a 65°C.

FATOR	SQ	GDL	MQ	F	p
S	0,808	2	0,404	8,876	0,001
I	0,392	3	0,131	2,871	0,057
S*I	0,819	6	0,136	2,999	0,025
Erro	1,092	24	0,046		

Legenda: SQ (Soma dos quadrados); GDL (graus de liberdade); MQ (média dos quadrados), F (valor F), p (valor p).

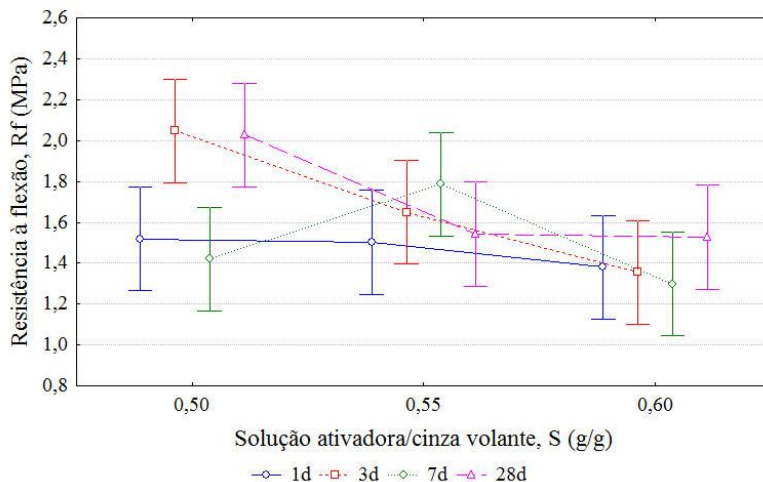
O que significa dizer que independente da idade, observou-se o efeito favorável do aumento da concentração molar na resistência à flexão dos corpos de prova submetidos à cura térmica de 65°C: 1,09 MPa para 8 M, 1,62 MPa para 12 M e 3,31 MPa para 16 M (Figura 30).

Figura 30- Interação entre fatores concentração molar e idade na resistência à flexão das misturas curadas a 65 °C.



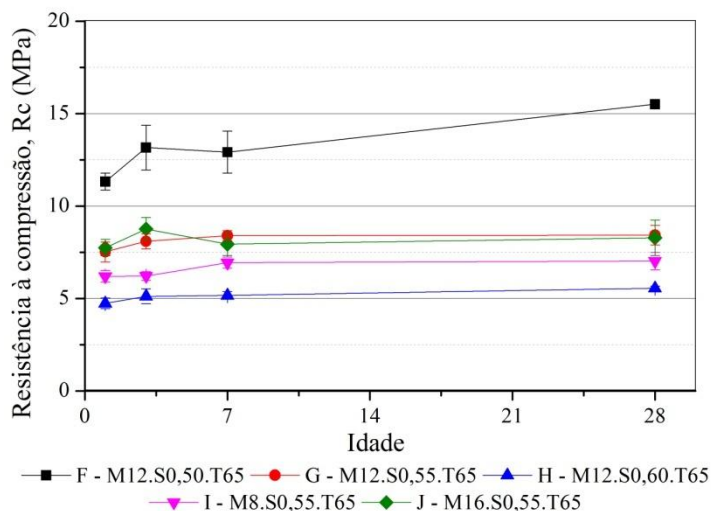
Corpos de prova tendem a ser mais resistentes com menores relações de solução ativadora por cinza volante (Figura 31), porém não foram observadas diferenças estatísticas entre misturas preparadas com S de 0,50 ou 0,55. Estas exibiram resistência à flexão de 1,75 MPa e 1,62 MPa, respectivamente.

Figura 31- Interação entre os fatores solução ativadora por cinza volante e idade na resistência à flexão das misturas curadas a 65 °C.



Os resultados de resistência à compressão de misturas submetidas à cura em temperatura de 65°C são expostos na Figura 32. A resistência superior e crescente de ‘F’ destacou-se, chegando a 15,51 MPa aos 28 dias, enquanto que com 1 dia foi de 11,33 MPa. Para a mistura ‘I’ (M8.S0,55) a resistência à compressão média foi de 6,60 MPa, também inferior a de Palomo; Alonso e Fernández-Jiménez (2004), estes com valor médio de 20 MPa. Conforme já mencionado, a diferença de desempenho pode estar associada à composição química da cinza, a quantidade de solução ativadora por cinza volante, entre outros.

Figura 32 - Resultados de resistência à compressão das misturas curadas a 65°C.



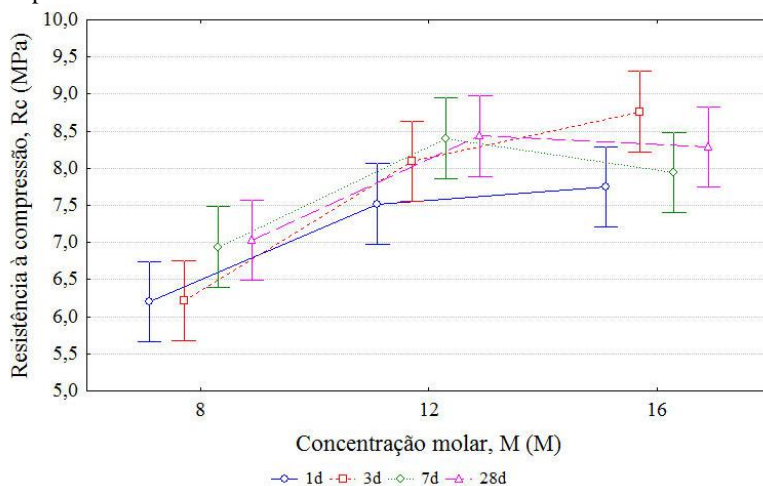
A análise de variância (Tabela 34) apontou que a concentração molar (M) e idade (I) influenciaram os resultados de resistência à compressão, porém não foi possível afirmar o mesmo da interação entre os referidos fatores (M*I). Assim, com base no teste de Tukey e na Figura 33, tem-se que resultados de resistência à compressão para misturas com solução 12 M e 16 M foram considerados iguais a 8,15 MPa e superiores à 8M (6,60 MPa). Aos 28 dias foram obtidos desempenhos superiores em relação a 1 dia (7,92 MPa e 7,16MPa, respectivamente), mas sem diferenças significativas com 3 e 7 dias (7,69 MPa e 7,76 MPa).

Tabela 34 – ANOVA para os fatores concentração molar e idade, resistência à compressão das misturas curadas a 65°C.

FATOR	SQ	GDL	MQ	F	p
M	19,286	2	9,643	46,614	0,000
I	2,939	3	0,980	4,736	0,010
M*I	2,263	6	0,377	1,823	0,137
Erro	4,965	24	0,207		

Legenda: SQ (Soma dos quadrados); GDL (graus de liberdade); MQ (média dos quadrados), F (valor F), p (valor p).

Figura 33- Interação entre fatores concentração molar e idade na resistência à compressão das misturas curadas a 65 °C.



Quando a análise é feita para os fatores relação solução ativadora por cinza volante (S) e idade (I), a resistência à compressão de misturas curadas a 65°C pode ter sido influenciada tanto pela razão mássica entre materiais, a idade, bem como a interação entre fatores (Tabela 35).

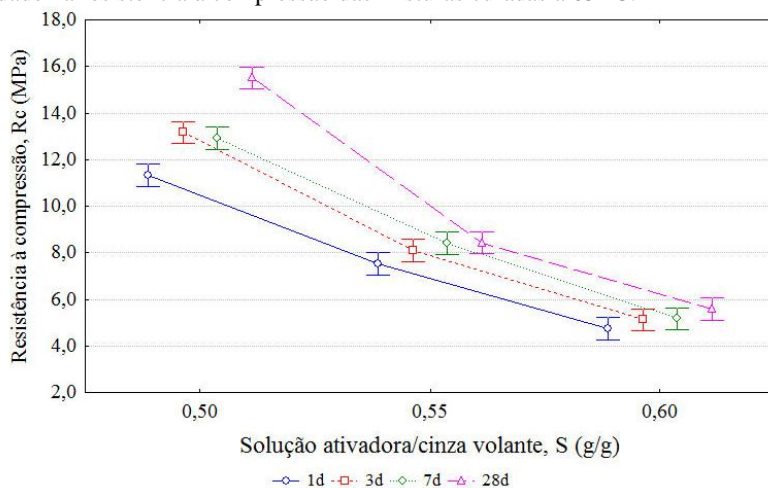
Tabela 35 – ANOVA para os fatores relação solução ativadora por cinza volante e idade, resistência à compressão das misturas curadas a 65°C.

FATOR	SQ	GDL	MQ	F	p
S	401,009	2	200,505	1255,172	0,000
I	17,597	3	5,866	36,720	0,000
S*I	11,876	6	1,979	12,391	0,000
Erro	3,834	24	0,160		

Legenda: SQ (Soma dos quadrados); GDL (graus de liberdade); MQ (média dos quadrados), F (valor F), p (valor p).

Novamente foram alcançadas resistências superiores com a diminuição da quantidade de solução ativadora (13,23 MPa para S de a 0,50; 8,11 MPa para S 0,55 e 5,15 MPa para S 0,60). Quanto à idade, aumentou-se o desempenho de 1 dia (7,86 MPa) em relação a 3 dias (8,79 MPa), que não diferiu significativamente de 7 dias (8,83 MPa), mas foi inferior a 28 dias (9,84 MPa), conforme Figura 34.

Figura 34- Interação entre fatores relação solução ativadora por cinza volante e idade na resistência à compressão das misturas curadas a 65 °C.

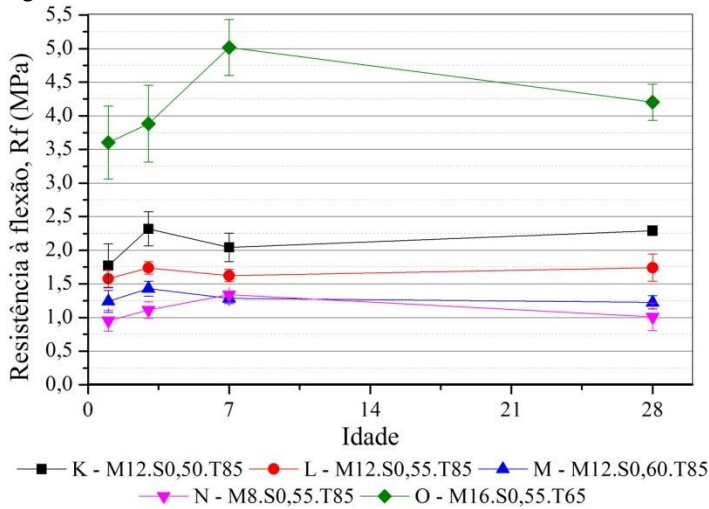


4.1.3 Misturas curadas a 85°C

Apresentam-se os resultados de resistência à flexão das pastas ‘K’, ‘L’, ‘M’, ‘N’ e ‘O’, curadas em estufa à 85°C na Figura 35. Destacaram-se os valores superiores de ‘O’, composta de máxima concentração molar (16M) e relação solução ativadora por cinza volante intermediária (0,55), entre 3,60 e 5,02 MPa.

Fernández-Jiménez e Palomo (2005) obtiveram em argamassa com relação solução ativadora por cinza volante igual a 0,35 e concentração molar de 6 a 12 M, valores de resistência à flexão na faixa de 4,4 MPa até 12,3 MPa.

Figura 35 - Resultados de resistência à flexão das misturas curadas a 85°C.



Com uma confiabilidade de 95% foram observadas diferenças estatísticas entre os fatores: concentração molar (M) e idade (I), bem como sua interação (M*I), de acordo com a Tabela 36. Assim como observado anteriormente, incrementou-se o desempenho mecânico aumentando-se a concentração molar da solução ativadora.

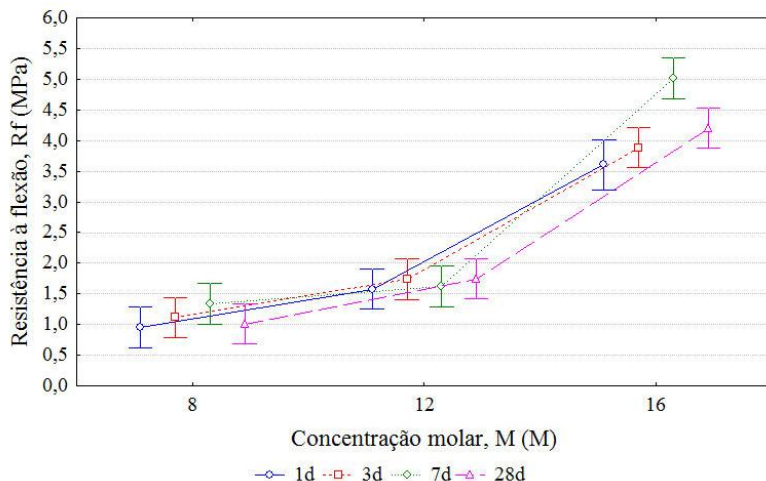
Tabela 36 – ANOVA para os fatores concentração molar e idade, resistência à flexão das misturas curadas a 85°C.

FATOR	SQ	GDL	MQ	F	p
M	59,394	2	29,697	390,340	0,000
I	1,677	3	0,559	7,347	0,001
M*I	1,802	6	0,300	3,947	0,007
Erro	1,750	23	0,076		

Legenda: SQ (Soma dos quadrados); GDL (graus de liberdade); MQ (média dos quadrados), F (valor F), p (valor p).

Contudo, pela comparação múltipla de médias, pelo teste de Tukey, não foram comprovadas diferenças significativas entre resultados de amostras com solução de hidróxido de sódio a 8 M e 12 M, com resistência à compressão média de 1,10 MPa e 1,67 MPa, respectivamente, independente da idade avaliada (Figura 36).

Figura 36- Interação entre fatores concentração molar e idade na resistência à flexão das misturas curadas a 85 °C.



Para uma análise de variância executada com nível de confiança de 5%, os fatores relação solução ativadora por cinza volante (S) e idade (I) influenciaram os resultados de resistência à flexão das misturas curadas a 85°C, porém não se pode afirmar o mesmo para a interação entre tratamentos (S*I), segundo a Tabela 37. De um modo geral, quanto menor a razão mássica entre os materiais, maior a resistência.

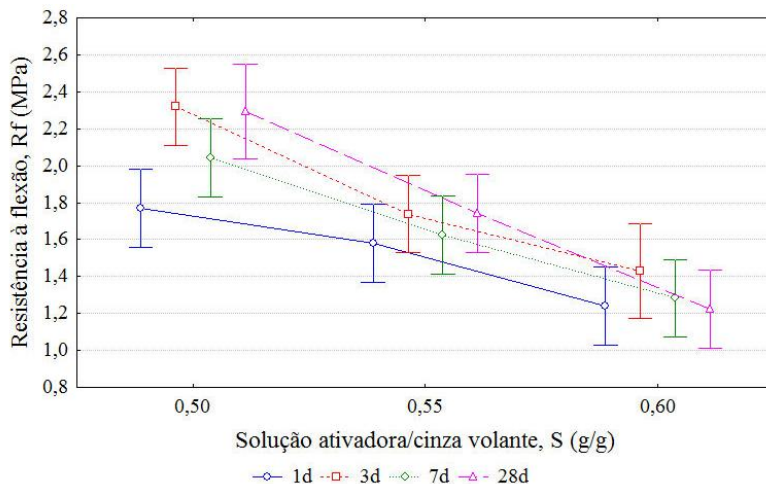
Tabela 37 – ANOVA para os fatores relação solução ativadora por cinza volante e idade, resistência à flexão das misturas curadas a 85°C.

FATOR	SQ	GDL	MQ	F	p
S	3,526	2	1,763	56,867	0,000
I	0,426	3	0,142	4,582	0,012
S*I	0,257	6	0,043	1,384	0,265
Erro	0,682	22	0,031		

Legenda: SQ (Soma dos quadrados); GDL (graus de liberdade); MQ (média dos quadrados), F (valor F), p (valor p).

Independente do valor de S, pelo teste de Tukey, os resultados com 28 dias foram aceitos iguais aos com 1, 3 e 7 dias. A interação entre os fatores mencionados são ilustrados na Figura 37.

Figura 37 – Interação entre fatores solução ativadora por cinza volante e idade na resistência à flexão das misturas curadas a 85 °C.



Valores de resistência à compressão para as misturas curadas a 85°C estão na

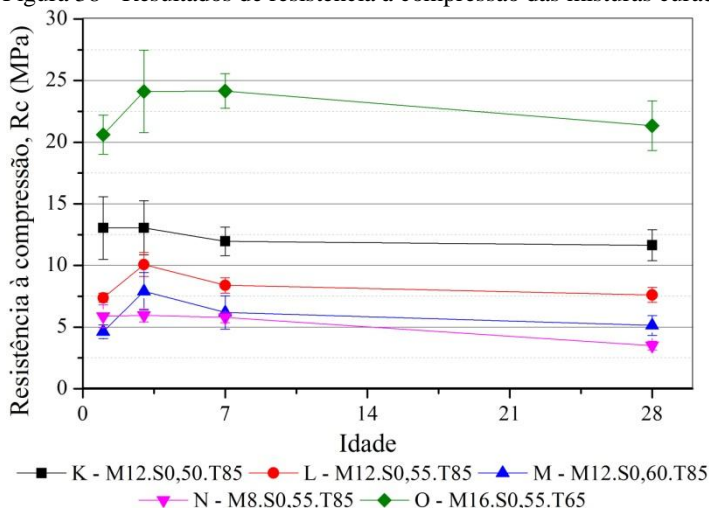
Figura 38. Distinguiu-se o desempenho superior da pasta ‘O’, preparada com 16 M e relação solução ativadora por cinza volante igual a 0,55, na faixa de 20 MPa, seguida da composição ‘K’ (12M.S0,50) na ordem de 12 MPa. A pasta ‘N’ (8M.S0,50) apresentou uma resistência à compressão média de 5,28 MPa.

Fernández-Jiménez e Palomo (2005) obtiveram em argamassas com S igual a 0,35, resistência à compressão média de 70,4 MPa para 12 M; 4,6 MPa para 8 M e 4,4 MPa para 6M. Palomo; Alonso e Fernández-Jiménez (2004) conseguiram, também em argamassa, mas com S igual a 0,30 e solução 8 M, resultados da ordem de 50 MPa.

Com o Programa Experimental proposto, não foi possível obter resistências tão elevadas quanto às dos autores mencionados. A melhor composição adotada foi de 16M e S igual a 0,55 e resultou em um geopolímero com resistência a compressão com 1 dia de 20,62 MPa.

Porém, não podem ser negligenciadas as diferenças de composição química da cinza volante, a quantidade de solução ativadora por cinza volante, além da presença de um agregado rico em sílica.

Figura 38 - Resultados de resistência à compressão das misturas curadas a 85°C.



Após execução da análise de variância verificou-se que tanto a concentração molar (M), a idade (I), a relação solução ativadora por cinza volante (S), bem como a interação entre fatores, exerceram alguma influência no desempenho mecânico, conforme diferenças significativas mencionadas nas Tabelas 38 e 39, respectivamente.

Tabela 38 – ANOVA para os fatores concentração molar e idade, resistência à flexão das misturas curadas a 85°C.

FATOR	SQ	GDL	MQ	F	p
M	2038,945	2	1019,472	1100,988	0,000
I	39,627	3	13,209	14,265	0,000
M*I	17,342	6	2,890	3,121	0,021
Erro	22,223	24	0,926		

Legenda: SQ (Soma dos quadrados); GDL (graus de liberdade); MQ (média dos quadrados), F (valor F), p (valor p).

Tabela 39 – ANOVA para os fatores relação solução ativadora por cinza volante e idade, resistência à flexão das misturas curadas a 85°C.

FATOR	SQ	GDL	MQ	F	p
S	255,590	2	127,795	191,538	0,000
I	26,847	3	8,949	13,413	0,000
S*I	10,323	6	1,720	2,579	0,045
Erro	16,013	24	0,667		

Legenda: SQ (Soma dos quadrados); GDL (graus de liberdade); MQ (média dos quadrados), F (valor F), p (valor p).

Com base nos resultados da comparação múltipla de médias de Tukey, confirmou-se que a resistência à compressão aumentou progressivamente com o aumento da concentração molar da solução ativadora, de 1,10 MPa para 1,67 MPa e 4,23 MPa para 8 M, 12 M e 16 M (Figura 39) e com a diminuição da quantidade de líquido alcalino na mistura, com valores de 1,28 MPa para S 0,60, 1,67 MPa para 0,55 e 2,09 para S 0,50 (Figura 40). Porém, não existiram diferenças significativas entre os resultados com 1 ou 28 dias (1,53 MPa e 1,69 MPa), de modo que não se pode afirmar que a idade foi corresponsável pelos diferentes desempenhos mecânicos observados.

Figura 39 – Interação entre fatores concentração molar e idade na resistência à flexão das misturas curadas a 85 °C.

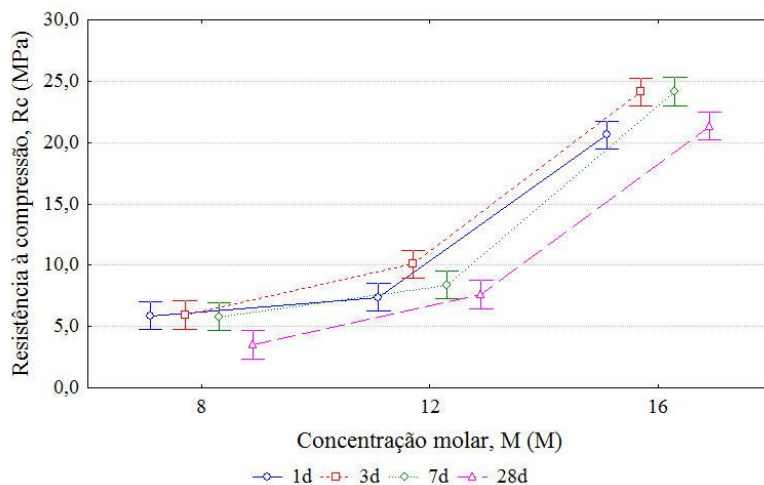
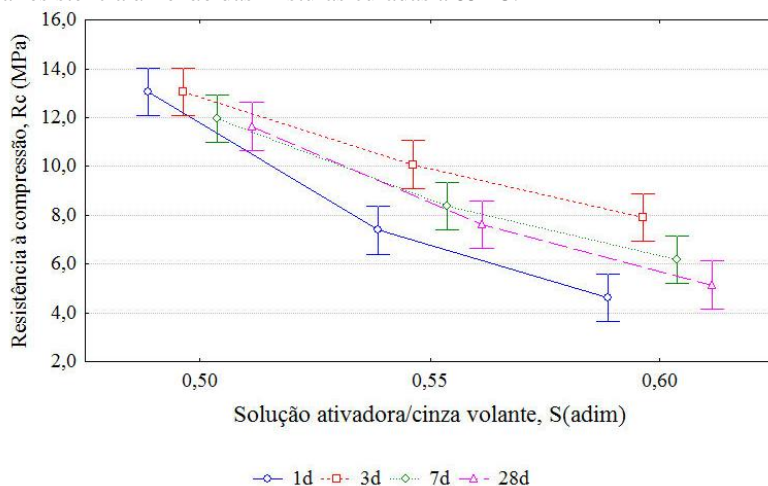


Figura 40 – Interação entre fatores solução ativadora por cinza volante e idade na resistência à flexão das misturas curadas a 85 °C.



Reitera-se que as pastas ‘A’, ‘F’ e ‘K’ foram similares em termos de composição (M12.S0,50), assim como ‘B’, ‘G’ e ‘L’ (M12.S0,55); ‘C’, ‘H’ e ‘M’ (M12.S0,60); ‘D’, ‘I’ e ‘N’ (M8.S0,55) e, por fim, ‘E’, ‘J’ e ‘O’ (M16.S0,55), diferindo-se apenas pela temperatura de cura. Sendo assim, a partir da comparação dos gráficos apresentados, visualizou-se o impacto da temperatura no desenvolvimento de um material mais resistente, já que a 45°C, os valores de resistência à flexão e compressão foram significativamente inferiores aos de 65°C e 85°C.

Interessante constatar que a evolução de resistência ao longo do tempo foi evidente apenas em corpos de prova expostos à temperatura de 45°C, enquanto que para as temperaturas mais elevadas, o nível de resistência manteve-se constante ao longo de 1, 3 e 7 dias, ou exibiu pequeno ganho aos 28 dias.

4.1.4 Avaliação individual para resultados de resistência - 1 dia

Propõe-se uma avaliação individual para cada idade ensaiada com o intuito de identificar particularidades, principalmente no que diz respeito ao efeito da temperatura de cura na resposta mecânica das amostras avaliadas. Os resultados de resistência à flexão e compressão das misturas endurecidas verificadas com 1 dia são apresentados nas Figuras 41 e 42.

Figura 41 - Resultados de resistência à flexão para misturas ensaiadas - 1 dia.

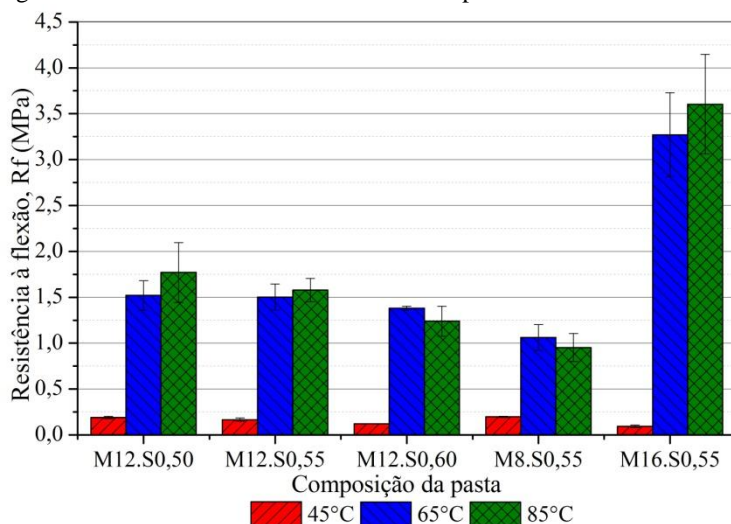
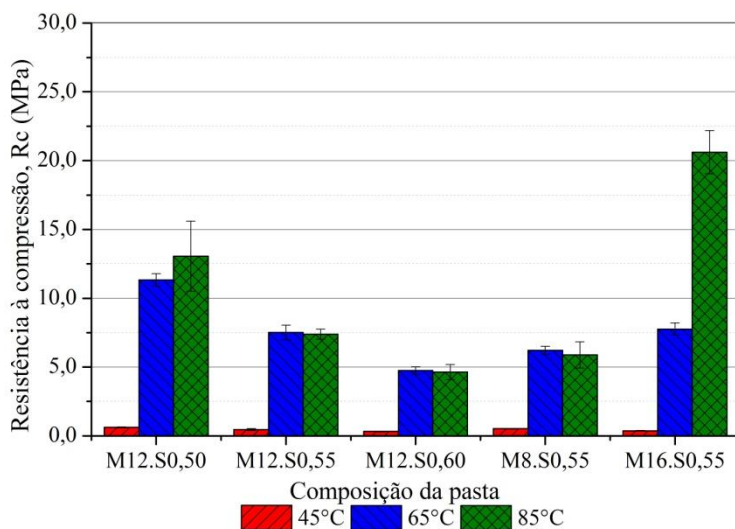


Figura 42 - Resultados de resistência à compressão para corpos de prova ensaiados - 1 dia.



A partir da análise de variância, executada igualmente com um nível de significância de 5% e resumida na Tabela 40, conclui-se que a temperatura (T), a concentração molar (M) e a interação entre os fatores

(T*M) apresentaram diferenças significativas, tal que quanto maior a concentração molar ou a temperatura de cura, maior a resistência.

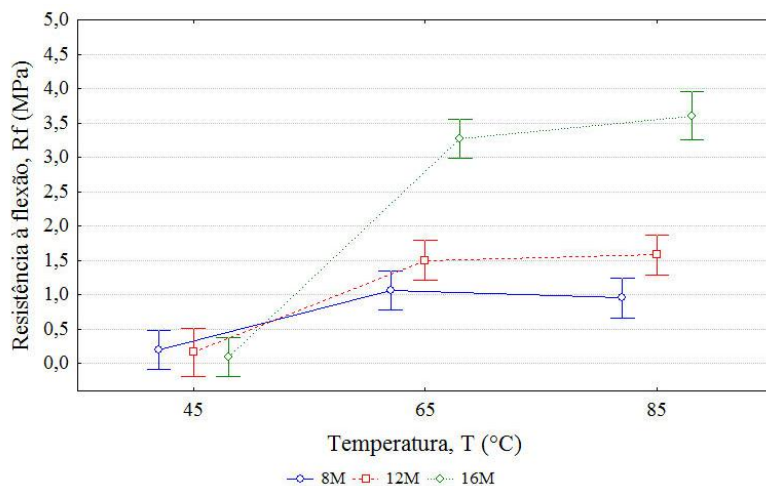
Tabela 40 – ANOVA para os fatores temperatura de cura e concentração molar, resultados de resistência à flexão - 1 dia.

FATOR	SQ	GDL	MQ	F	p
T	17,889	2	8,945	164,237	0,000
M	11,242	2	5,621	103,209	0,000
T*M	6,660	4	1,665	30,571	0,000
Erro	0,871	16	0,054		

Legenda: SQ (Soma dos quadrados); GDL (graus de liberdade); MQ (média dos quadrados), F (valor F), p (valor p).

Porém, como visualizado na Figura 43, em concordância com a comparação múltipla de médias, os valores de resistência à flexão para as temperaturas 65°C e 85°C podem ser considerados iguais (valor médio: 1,90 MPa) e superiores a 45°C (0,15 MPa). Tanto para 65°C quanto 85°C, o desempenho de misturas preparadas com 12 M equiparou-se à 8M (1,0 MPa a 1,5MPa), sendo inferiores a 16 M (3,27 MPa a 3,60 MPa).

Figura 43 – Interação entre fatores temperatura de cura e concentração molar na resistência à flexão - 1 dia.



Quanto à interação entre temperatura de cura (T) e relação solução ativadora por cinza volante (S), este é o único fator ao qual não se pode atribuir a responsabilidade de resultados diferentes de resistência à flexão, como se justifica pelo valor de p na Tabela 41.

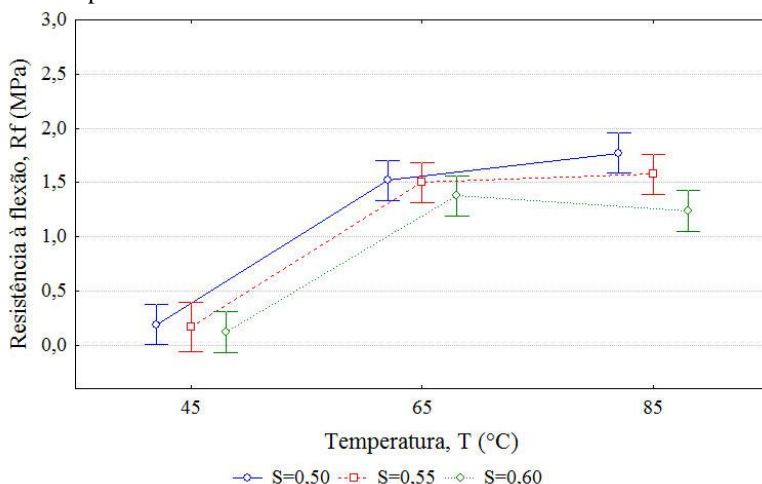
Tabela 41 – ANOVA para os fatores temperatura de cura e relação solução ativadora por cinza volante, resistência à flexão - 1 dia.

FATOR	SQ	GDL	MQ	F	p
T	9,704	2	4,852	210,520	0,000
S	0,283	2	0,141	6,138	0,010
T*S	0,190	4	0,047	2,060	0,131
Erro	0,392	17	0,023		

Legenda: SQ (Soma dos quadrados); GDL (graus de liberdade); MQ (média dos quadrados), F (valor F), p (valor p).

Em síntese, com 95% de confiança, para a temperatura de 45°C os resultados podem ser considerados iguais (valor médio: 0,16 MPa) independente do valor da relação solução ativadora por cinza volante. O mesmo procedeu para temperatura de 65°C e 85°C para misturas preparadas com S igual a 0,50 e 0,55 (1,50MPa) foram superiores a S 0,60 (1,24 MPa), como ilustra a Figura 44.

Figura 44 - Interação entre fatores temperatura de cura e relação solução ativadora por cinza volante na resistência à flexão - 1 dia.



Analogamente, realizou-se a ANOVA dos resultados de resistência à compressão, sintetizada na Tabela 42. Verificou-se o efeito da temperatura (T), concentração molar (M) e interação entre temperatura \times concentração molar (T*M) no desempenho mecânico em questão.

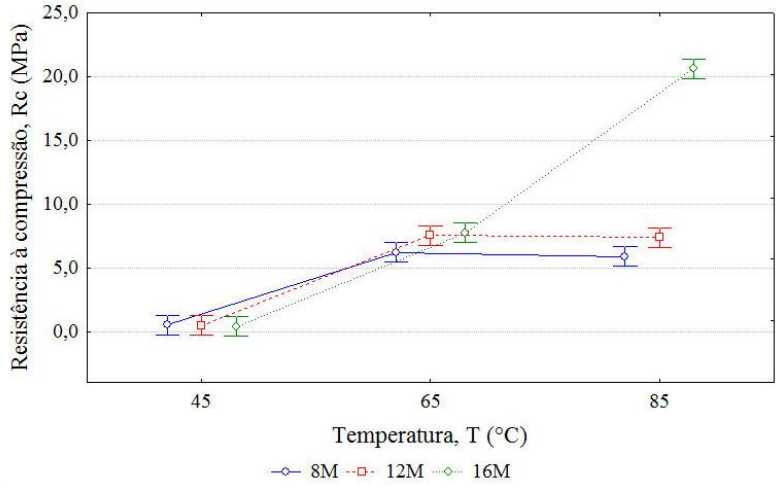
Tabela 42 – ANOVA para os fatores temperatura de cura e concentração molar, resistência à compressão - 1 dia.

FATOR	SQ	GDL	MQ	F	p
T	539,290	2	269,645	674,389	0,000
M	149,025	2	74,512	186,357	0,000
T*M	249,677	4	62,419	156,112	0,000
Erro	7,197	18	0,400		

Legenda: SQ (Soma dos quadrados); GDL (graus de liberdade); MQ (média dos quadrados), F (valor F), p (valor p).

A resistência à compressão, exposta na Figura 45, foi favorecida pelo aumento da temperatura associado ao da concentração molar, embora não tenham sido observadas diferenças significativas decorrentes do aumento da concentração entre misturas curadas a 45°C ou 65°C. Ou seja, para 65°C atingiu-se um valor médio de resistência de 7 MPa independente da molaridade, enquanto que para 45°C o valor médio foi de 0,50 MPa. Os resultados foram iguais para corpos de prova curados a 65°C e 85°C e molaridade a 8 M (6,20 MPa e 7,38 MPa) e 12M (7,51 MPa e 7,38 MPa). Para a molaridade superior, 16 M, ficou evidente o efeito da temperatura, em que foram obtidos resultados crescentes resistência à compressão de 0,37 MPa para 7,75 MPa e, por fim, 20,62 MPa.

Figura 45 - Interação entre fatores temperatura de cura e concentração molar na resistência à compressão - 1 dia.



Da análise de variância resumida na Tabela 43, concluiu-se que os resultados obtidos para diferentes relações solução ativadora por cinza volante, combinadas ou não com a temperatura, diferem entre si.

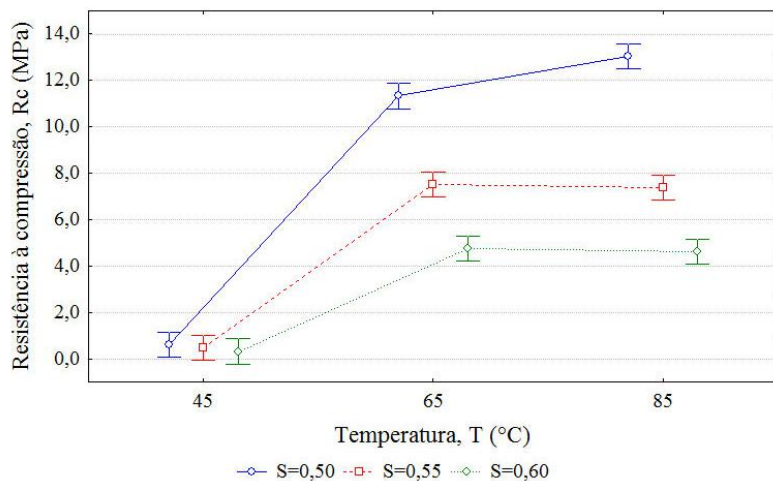
Tabela 43 – ANOVA para os fatores temperatura de cura e relação solução ativadora por cinza volante, resistência à compressão - 1 dia.

FATOR	SQ	GDL	MQ	F	p
T	351,637	2	175,819	898,155	0,000
S	119,853	2	59,927	306,130	0,000
T*S	56,542	4	14,136	72,210	0,000
Erro	3,524	18	0,196		

Legenda: SQ (Soma dos quadrados); GDL (graus de liberdade); MQ (média dos quadrados), F (valor F), p (valor p).

Para a quantidade mínima de líquido alcalino (S de 0,50), a resistência à compressão aumentou gradativamente com a temperatura de 0,62 MPa para 11,33 MPa e 13,05 MPa. Para os demais valores de S, o ganho de resistência foi pronunciado de 45°C com 0,47 MPa, para 65°C, 7,86 MPa (vide Figura 46).

Figura 46 – Interação entre fatores temperatura de cura e relação solução ativadora por cinza volante na resistência à compressão - 1 dia.



Ficou evidente que os corpos de prova que permaneceram em estufa por apenas 45°C não foram capazes de desenvolver considerável resistência, por apresentarem baixa rigidez após o desmolde, como pode ser visualizado na Figura 47, em que linhas brancas foram traçadas para facilitar o reconhecimento. Havia poros (Figura 48) e solução ativadora não reagida na matriz (Figura 49).

Figura 47 - Corpo de prova da pasta 'E', 1 dia após o desmolde.



Figura 48 - Corpo de prova da pasta 'E', 1 dia após ruptura à flexão.

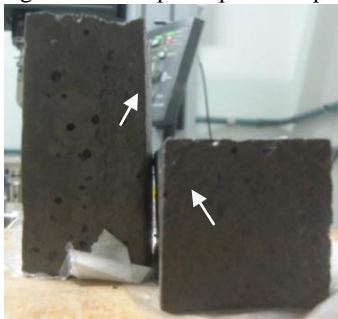


Figura 49 - Corpo de prova de 'C' após ruptura à compressão, 1 dia.



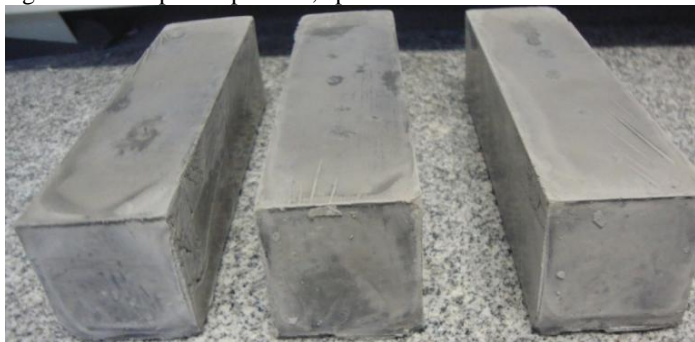
Os corpos de prova da composição 'A' (12M.S0,50.T45) não contiveram líquido em excesso na superfície, porém os prismas eram friáveis e a integridade foi comprometida com a retirada das formas, como se apontou na Figura 50.

Figura 50 - Corpos de prova da pasta 'A' após o desmolde



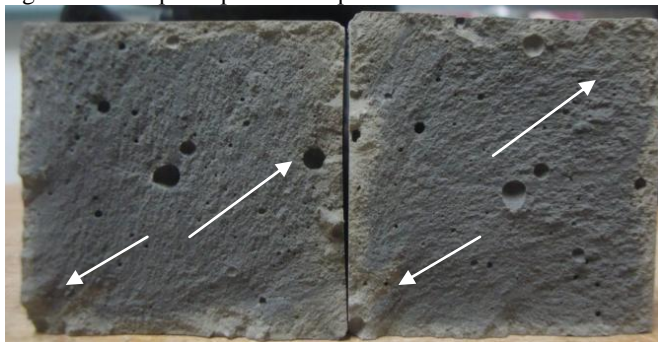
Diferentemente, para pastas curadas a 65°C e 85°C, os sólidos obtidos foram mais claros, densos, e semelhantes às rochas maciças. Na Figura 51, exibem-se os corpos de prova da pasta 'I' (concentração molar 8M, solução ativadora/cinza volante 0,55 e temperatura de cura 65°C).

Figura 51 - Corpos de prova 'I', após o desmolde.



Na Figura 52 mostra-se um exemplar de 'H' (M8.S0,55.T65) após ensaio de resistência à flexão. Visualizou-se heterogeneidade na matriz, específica de prismas curados a 65°C: a parte externa do prisma apresentou coloração mais clara em relação ao seu centro.

Figura 52 - Corpo de prova 'H' após o ensaio de flexão.



4.1.5 Avaliação individual para resultados de resistência - 3 dias

Os resultados dos ensaios de resistência à flexão e compressão executados em corpos de prova com 3 dias de idade, são apresentados nas Figuras 53 e 54.

Figura 53 - Resultados de resistência à flexão - 3 dias.

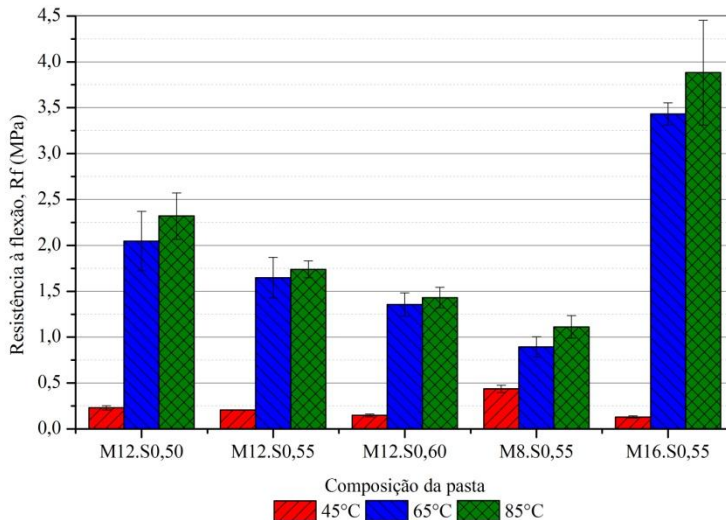
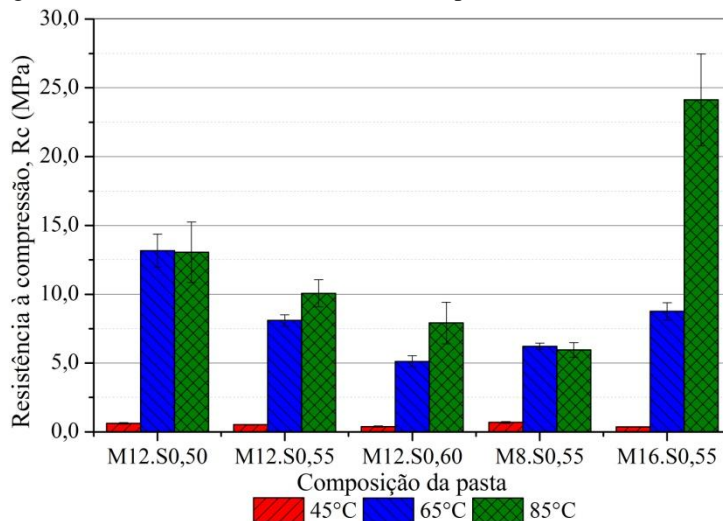


Figura 54 - Resultados de resistência à compressão - 3 dias.



Pela análise de variância, com nível de significância de 5%, verificou-se que as diferenças entre valores de resistência à flexão de misturas ensaiadas com 3 dias podem ser justificadas pela temperatura de cura (T), concentração molar da solução ativadora (M), combinadas ou não (Tabela 44).

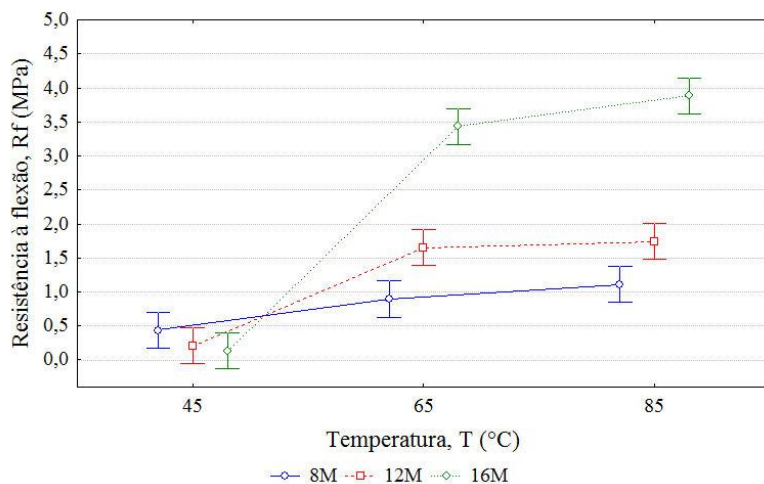
Tabela 44 – ANOVA para os fatores temperatura de cura e concentração molar, resistência à flexão - 3 dias.

FATOR	SQ	GDL	MQ	F	p
T	21,087	2	10,544	222,546	0,000
M	13,738	2	6,869	144,988	0,000
T*M	9,290	4	2,322	49,019	0,000
Erro	0,853	18	0,047		

Legenda: SQ (Soma dos quadrados); GDL (graus de liberdade); MQ (média dos quadrados), F (valor F), p (valor p).

A resistência à flexão (Figura 55) foi maior para as temperaturas e molaridades superiores, porém pastas com mesma concentração molar curadas em 65°C ou 85°C podem ser consideradas iguais: 1,00 MPa para 8 M, 1,70 MPa para 12 M e 3,65 MPa para 16 M.

Figura 55 – Interação entre fatores temperatura de cura e concentração molar na resistência à flexão - 3 dias.



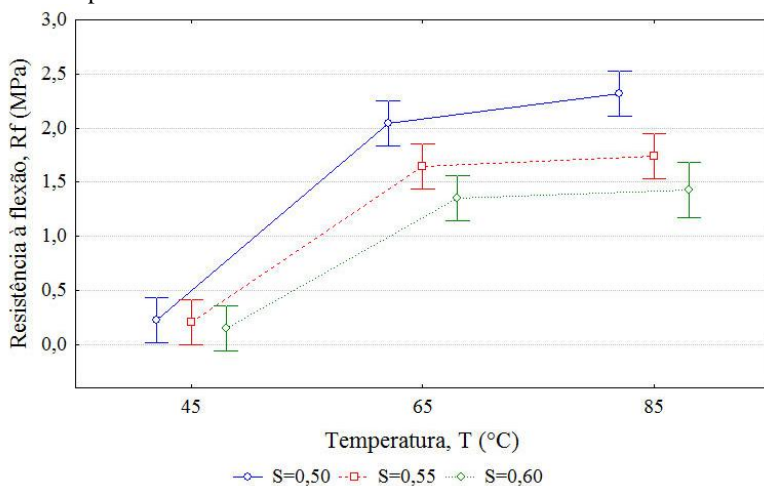
A temperatura de cura, a relação solução ativadora por cinza volante e a interação entre os fatores, apresentaram diferenças significativas (vide Tabela 45). Foram atingidos resultados superiores de resistência (Figura 56) com o aumento da temperatura e a diminuição da relação S. Entretanto, assim como para a molaridade, para a relação solução ativadora/cinza volante foi atingido nível equivalente de resistência para temperatura de cura de 65°C (1,68 MPa) ou 85°C (1,90 MPa), ambas superiores a 45°C (0,19 MPa).

Tabela 45 – ANOVA para os fatores temperatura de cura e relação solução ativadora por cinza volante, resistência à flexão - 3 dias.

FATOR	SQ	GDL	MQ	F	p
T	14,271	2	7,136	244,152	0,000
S	1,314	2	0,657	22,484	0,000
T*S	0,529	4	0,132	4,526	0,011
Erro	0,497	17	0,029		

Legenda: SQ (Soma dos quadrados); GDL (graus de liberdade); MQ (média dos quadrados), F (valor F), p (valor p).

Figura 56 – Interação entre fatores temperatura de cura e relação solução ativadora por cinza volante na resistência à flexão - 3 dias.



A análise de variância (Tabela 46) acusou diferenças estatísticas entre os fatores temperatura de cura, molaridade e temperatura \times molaridade, com um nível de significância de 5%.

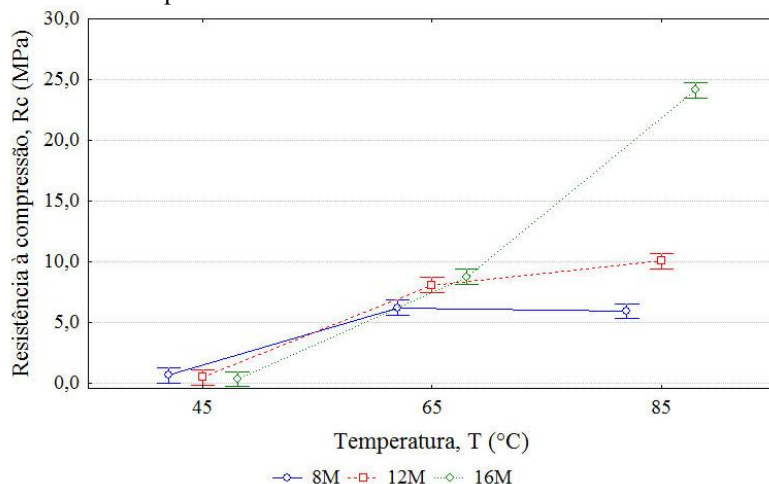
Tabela 46 – ANOVA para os fatores temperatura de cura e concentração molar, resistência à compressão - 3 dias.

FATOR	SQ	GDL	MQ	F	p
T	747,993	2	373,996	1397,543	0,000
M	220,695	2	110,347	412,344	0,000
T*M	334,593	4	83,648	312,575	0,000
Erro	4,817	18	0,268		

Legenda: SQ (Soma dos quadrados); GDL (graus de liberdade); MQ (média dos quadrados), F (valor F), p (valor p).

Foi constatado anteriormente que quanto maior a molaridade, maior a resistência. Tal assertiva é ainda mais evidente nos resultados de resistência à compressão aos 3 dias para a temperatura de cura 85°C, em que se obtiveram valores crescentes de 0,36 MPa, 8,76 MPa e 24,13 MPa (Figura 57).

Figura 57 - Interação entre fatores temperatura de cura e concentração molar na resistência à compressão - 3 dias.



Por fim, também existiram diferenças significativas entre os fatores temperatura de cura e relação solução ativadora por cinza

volante, em se tratando de resultados de resistência à compressão, com 3 dias de idade (Tabela 47).

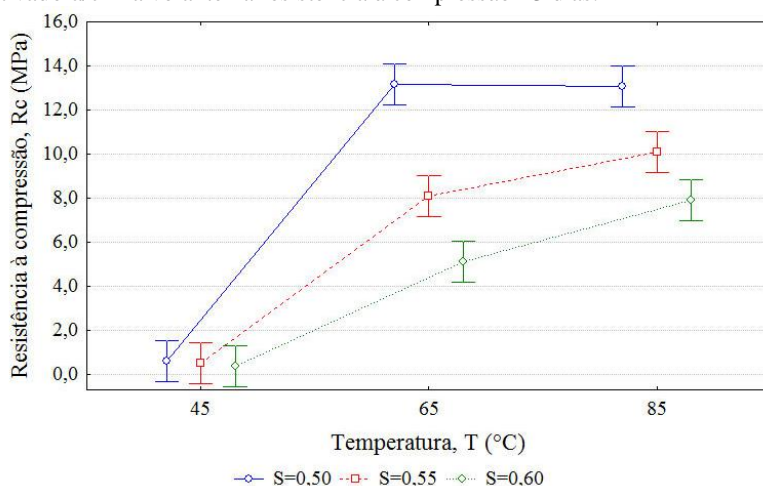
Tabela 47 – ANOVA para os fatores temperatura de cura e relação solução ativadora por cinza volante, resistência à compressão - 3 dias.

FATOR	SQ	GDL	MQ	F	p
T	503,576	2	251,788	428,412	0,000
S	91,329	2	45,665	77,697	0,000
T*S	47,907	4	11,977	20,378	0,000
Erro	10,579	18	0,588		

Legenda: SQ (Soma dos quadrados); GDL (graus de liberdade); MQ (média dos quadrados), F (valor F), p (valor p).

A resistência à compressão foi favorecida pelo aumento da temperatura de cura e diminuição da relação solução ativadora por cinza volante (Figura 58). Porém, pelo teste de Tukey, aceitou-se como verdade que a temperatura de cura de 65°C ou 85°C não influenciou no desempenho do caso das pastas preparadas com S igual a 0,50 (2,04 MPa e 2,32 MPa) e 0,55 (1,65 MPa e 1,74 MPa).

Figura 58 – Interação entre fatores temperatura de cura e relação solução ativadora/cinza volante na resistência à compressão - 3 dias.



4.1.6 Avaliação individual para resultados de resistência - 7 dias

Os resultados de resistência à flexão e compressão de pastas ensaiadas com 7 dias são apresentados nas Figuras 59 e 60, respectivamente.

Figura 59 - Resultados de resistência à flexão - 7 dias.

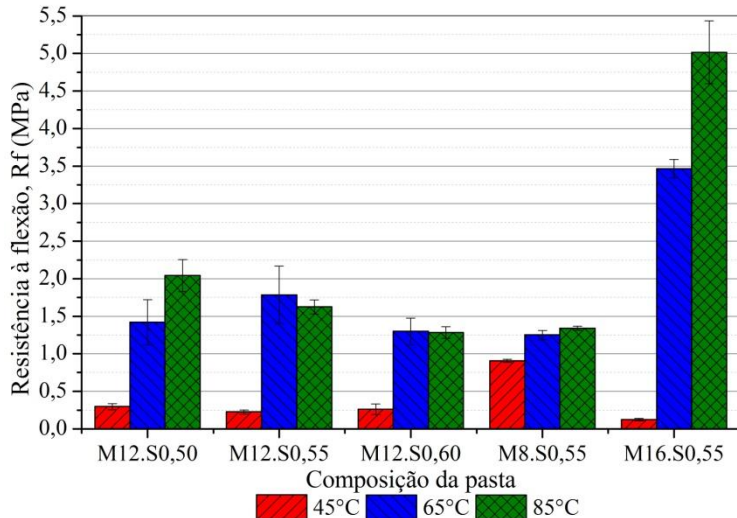
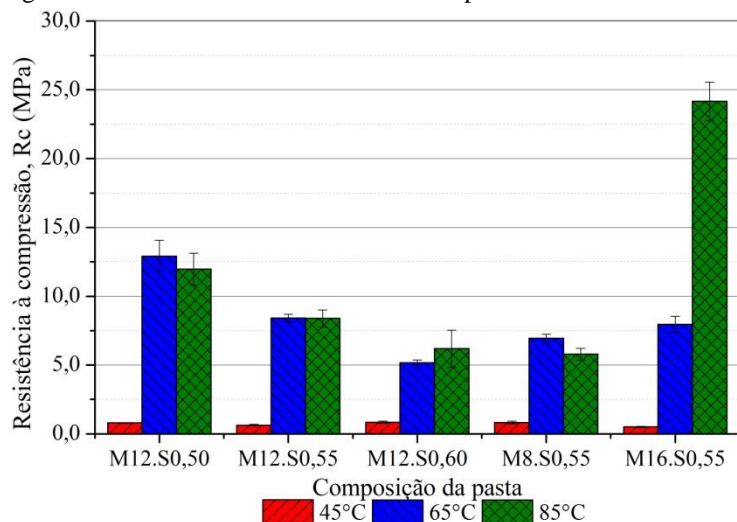


Figura 60 - Resultados de resistência à compressão - 7 dias.



Com 95% de confiança verificaram-se as diferenças significativas entre resultados de resistência à flexão com 7 dias, decorrentes da temperatura de cura, concentração molar e sua interação (Tabela 48).

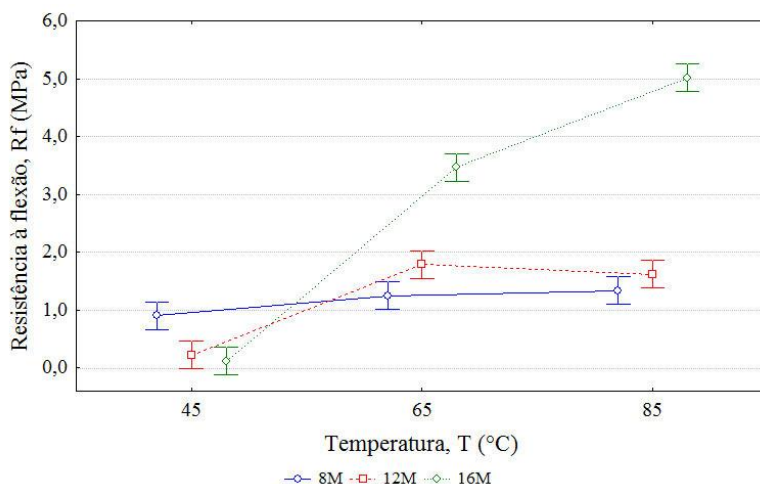
Tabela 48 – ANOVA para os fatores temperatura de cura e concentração molar, resistência à flexão - 7 dias.

FATOR	SQ	GDL	MQ	F	p
T	24,971	2	12,485	319,636	0,000
M	16,927	2	8,464	216,674	0,000
T*M	17,272	4	4,318	110,546	0,000
Erro	0,703	18	0,039		

Legenda: SQ (Soma dos quadrados); GDL (graus de liberdade); MQ (média dos quadrados), F (valor F), p (valor p).

O efeito da molaridade na resistência à compressão, mais uma vez, esteve associado ao aumento da temperatura. Para a concentração igual a 8 M, não foram constatadas diferenças significativas entre as temperaturas (valor médio de 1,17 MPa). Para 12 M foram considerados iguais os valores de resistência para misturas curadas a 65°C (1,19MPa) e 85°C (1,62MPa). Para 16 M, o ganho de desempenho foi progressivo de 0,12 MPa para 3,47 e 5,02 MPa para 45°C, 65°C e 85°C (Figura 61).

Figura 61 – Interação entre fatores temperatura de cura e concentração molar na resistência à flexão - 7 dias.



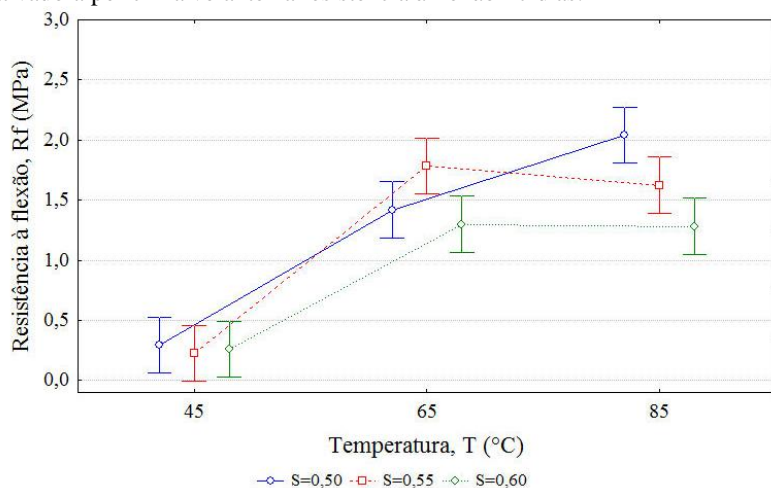
Analisando-se isoladamente a temperatura e a relação solução ativadora por cinza volante, cujos fatores contêm diferenças estatísticas (vide Tabela 49), concluiu-se que resultados superiores de resistência foram obtidos com menor quantidade de líquido alcalino e maior temperatura de cura, porém com ressalvas (vide Figura 62). Isto é, para o menor valor de S (0,50), o aumento na temperatura implicou no desenvolvimento de resistências superiores; enquanto que para os demais, houve um ganho de desempenho entre 45°C (0,26 MPa) e 65°C (1,51MPa).

Tabela 49 – ANOVA para os fatores temperatura de cura e relação solução ativadora por cinza volante, resistência à flexão - 7 dias.

FATOR	SQ	GDL	MQ	F	p
T	10,472	2	5,236	140,716	0,000
S	0,495	2	0,248	6,654	0,007
T*S	0,767	4	0,192	5,153	0,006
Erro	0,670	18	0,037		

Legenda: SQ (Soma dos quadrados); GDL (graus de liberdade); MQ (média dos quadrados), F (valor F), p (valor p).

Figura 62 – Interação entre fatores temperatura de cura e relação solução ativadora por cinza volante na resistência à flexão - 7 dias.



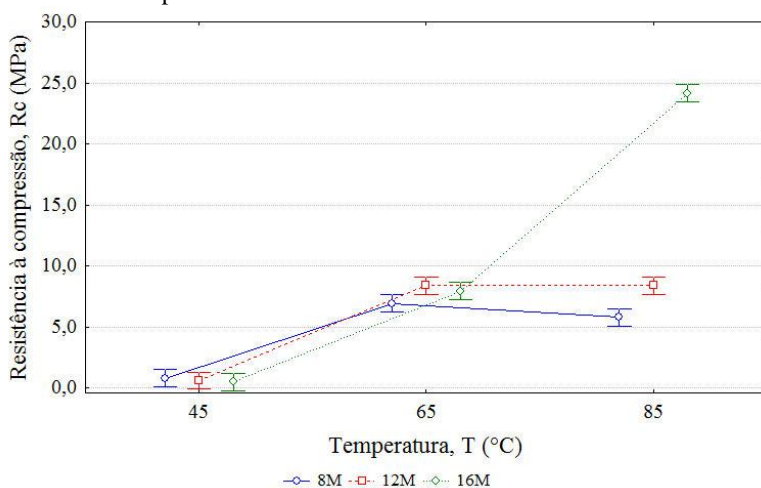
Quanto aos resultados de resistência à compressão, sabendo-se da influência dos fatores temperatura de cura (T) e concentração molar (M), segundo dados da Tabela 50, aliada à Figura 63 e ao teste de Tukey, concluiu-se que tanto para 45 °C quanto 65 °C a molaridade não foi determinante para os resultados de resistência. Para 85 °C, entretanto, melhorou-se o desempenho mecânico com o aumento da concentração molar.

Tabela 50 – ANOVA para os fatores temperatura de cura e concentração molar, resistência à compressão - 7 dias.

FATOR	SQ	GDL	MQ	F	p
T	668,266	2	334,133	1018,119	0,000
M	203,073	2	101,537	309,387	0,000
T*M	393,576	4	98,394	299,811	0,000
Erro	5,907	18	0,328		

Legenda: SQ (Soma dos quadrados); GDL (graus de liberdade); MQ (média dos quadrados), F (valor F), p (valor p).

Figura 63- Interação entre fatores temperatura de cura e concentração molar na resistência à compressão - 7 dias.



Por fim, houve diferenças significativas entre temperatura de cura e relação solução ativadora por cinza volante, para os valores médios de resistência à compressão com 7 dias (Tabela 51). Assim, para as

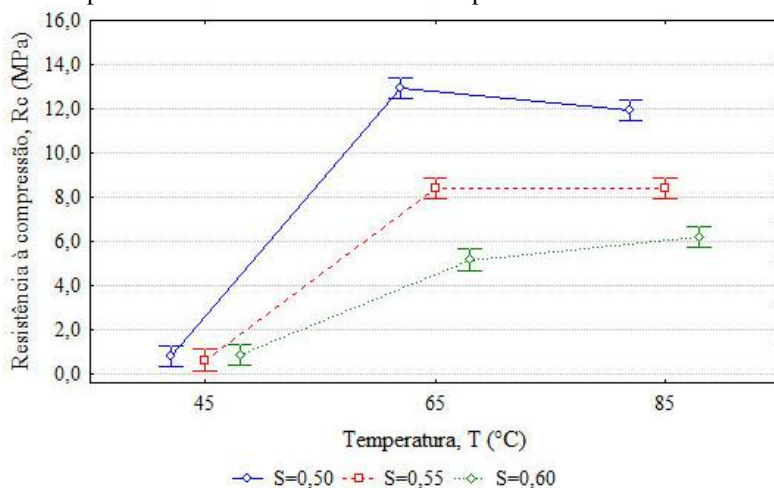
temperaturas de 85°C ou 65°C constatou-se a propensão de atingir maior resistência à compressão com menores relações solução ativadora/cinza volante (Figura 64).

Tabela 51 – ANOVA para os fatores temperatura de cura e relação solução ativadora por cinza volante, resistência à compressão - 7 dias.

FATOR	SQ	GDL	MQ	F	p
T	392,076	2	196,038	1276,126	0,000
S	92,075	2	46,038	299,685	0,000
T*S	49,756	4	12,439	80,972	0,000
Erro	2,765	18	0,154		

Legenda: SQ (Soma dos quadrados); GDL (graus de liberdade); MQ (média dos quadrados), F (valor F), p (valor p).

Figura 64 – Interação entre fatores temperatura de cura e relação solução ativadora por cinza volante na resistência à compressão - 7 dias.



4.1.7 Avaliação individual para resultados de resistência - 28 dias

Apresentam-se os resultados de resistência à flexão na Figura 65 e os de compressão na Figura 66, para 28 dias de idade.

Figura 65 - Resultados de resistência à flexão - 28 dias.

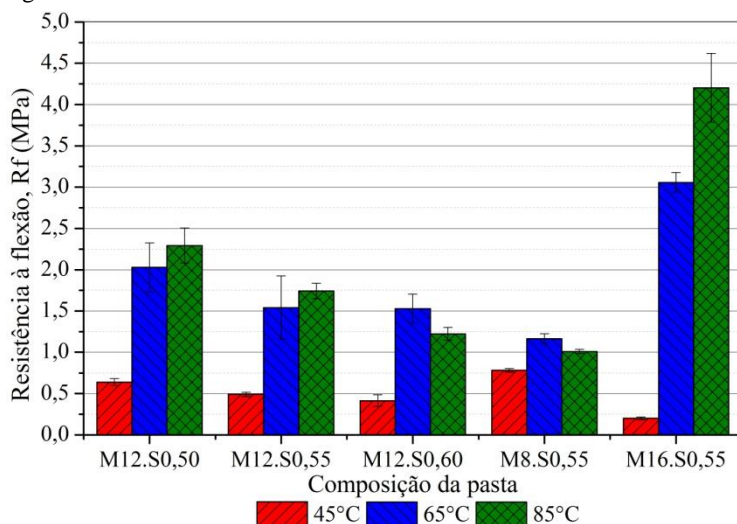
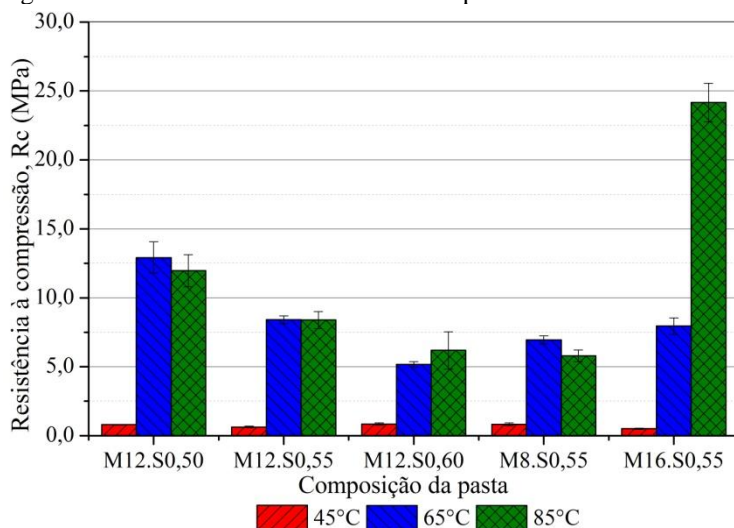


Figura 66 - Resultados de resistência à compressão - 28 dias.



Pela análise de variância da Tabela 52, para os resultados de resistência à flexão com 28 dias existem diferenças significativas entre os fatores temperatura de cura e concentração molar e interação.

Ganhou-se em desempenho com o aumento da temperatura de cura e da concentração molar.

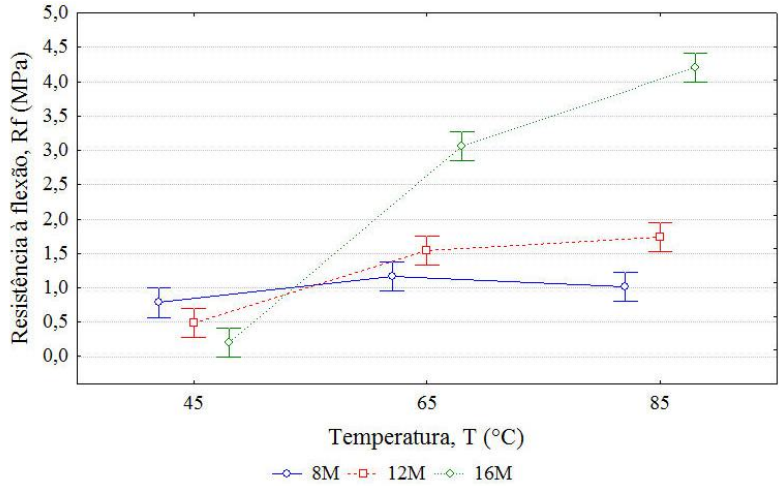
Tabela 52 – ANOVA para os fatores temperatura de cura e concentração molar, resistência à flexão - 28 dias.

FATOR	SQ	GDL	MQ	F	p
T	16,633	2	8,317	274,864	0,000
M	11,505	2	5,752	190,115	0,000
T*M	11,792	4	2,948	97,433	0,000
Erro	0,545	18	0,030		

Legenda: SQ (Soma dos quadrados); GDL (graus de liberdade); MQ (média dos quadrados), F (valor F), p (valor p).

Porém, não foi observado o efeito da temperatura para uma concentração molar igual a 8 M, que apresentou valor médio de 0,98MPa independente da condição de cura adotada. Resultados para misturas preparadas com solução 12 M, com cura a 65°C ou 85°C foram consideradas iguais e com valor médio de 1,64 MPa. Para 16 M foi nítida a interação com a temperatura para propiciar a formação de um geopolímero mais resistente. Neste caso, os prismas curados a 45°C atingiram resistência à flexão de 0,20 MPa (45°C), seguida de 3,06 MPa (65°C) e, finalmente, 4,20 MPa para 85°C (Figura 67). Reitera-se que as comparações entre médias foram realizadas a partir do teste de Tukey, com uma confiabilidade de 95%.

Figura 67 – Interação entre fatores temperatura de cura e concentração molar na resistência à flexão - 28 dias.



Existiram diferenças significativas entre os fatores sintetizados na Tabela 53, de modo que se aumentou a resistência à flexão quando a temperatura de cura passou de 45°C para 65°C e a relação solução ativadora por cinza volante diminuiu de 0,60 para 0,55 e 0,50.

Tabela 53 – ANOVA para os fatores temperatura de cura e relação solução ativadora por cinza volante, resistência à flexão - 28 dias.

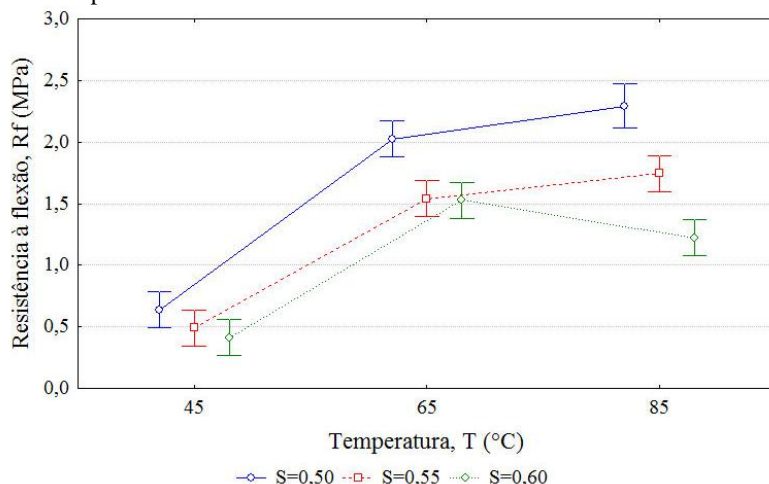
FATOR	SQ	GDL	MQ	F	p
T	8,569	2	4,284	297,988	0,000
S	1,517	2	0,758	52,746	0,000
T*S	0,561	4	0,140	9,755	0,000
Erro	0,244	17	0,014		

Legenda: SQ (Soma dos quadrados); GDL (graus de liberdade); MQ (média dos quadrados), F (valor F), p (valor p).

Através da comparação múltipla de médias pelo teste de Tukey, corroborando para o entendimento do gráfico da Figura 68, verificou-se que para a temperatura de cura de 45°C os resultados puderam ser considerados iguais (0,51 MPa), independente da dosagem adotada. Já para 65°C, aceitaram-se como sendo iguais as resistência para uma razão mássica entre solução ativadora e cinza volante de 0,55 e 0,60

(1,53MPa). Para 85°C, por sua vez, quanto menor a quantidade de líquido alcalino, melhor o desempenho: 2,21 MPa, 1,74 MPa e 1,22MPa para S igual a 0,50; 0,55 e 0,60, respectivamente (Figura 68).

Figura 68 – Interação entre fatores temperatura de cura e relação solução ativadora por cinza volante na resistência à flexão - 28 dias.



Verificou-se pela ANOVA que os fatores investigados influenciaram os resultados de resistência à compressão aos 28 dias (vide Tabela 54). Assim como observado em itens anteriores quanto maior a temperatura ou a concentração molar, melhor o desempenho.

Tabela 54 – ANOVA para os fatores temperatura e concentração molar, resistência à compressão - 28 dias.

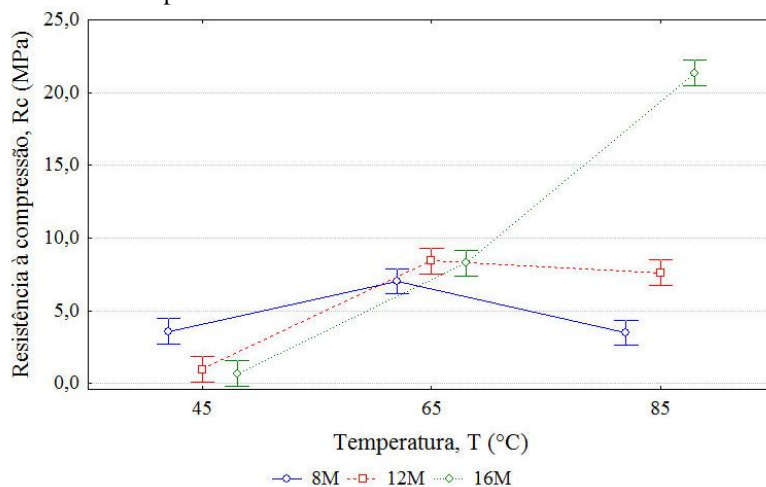
FATOR	SQ	GDL	MQ	F	p
T	385,492	2	192,746	369,708	0,000
M	149,206	2	74,603	143,097	0,000
T*M	393,726	4	98,432	188,803	0,000
Erro	9,384	18	0,521		

Legenda: SQ (Soma dos quadrados); GDL (graus de liberdade); MQ (média dos quadrados), F (valor F), p (valor p).

Portanto, como visualizado na Figura 69 e análises estatísticas pertinentes, as pastas preparadas com 12 M e 16 M atingiram a mesma

resistência para 45°C (0,83 MPa) e 65°C (8,36 MPa). Ainda para 65°C não existiram diferenças significativas entre concentrações de 8, 12 e 16 M, cuja resistência média foi de 7,92 MPa. Avaliando-se separadamente os resultados provenientes de misturas contendo hidróxido de sódio a 16M, verificou-se o efeito da elevação na temperatura para melhorar a resposta mecânica que evoluiu de 0,69 MPa (45°C) para 8,29 MPa (65°C) e 21,35 MPa (85°C).

Figura 69 - Interação entre fatores temperatura de cura e concentração molar na resistência à compressão - 28 dias.



Por fim, observou-se o efeito da temperatura de cura e relação solução ativadora por cinza volante nos resultados de resistência à compressão aos 28 dias, já que existiram diferenças estatísticas significativas decorrentes dos fatores mencionados e sua interação (Tabela 55).

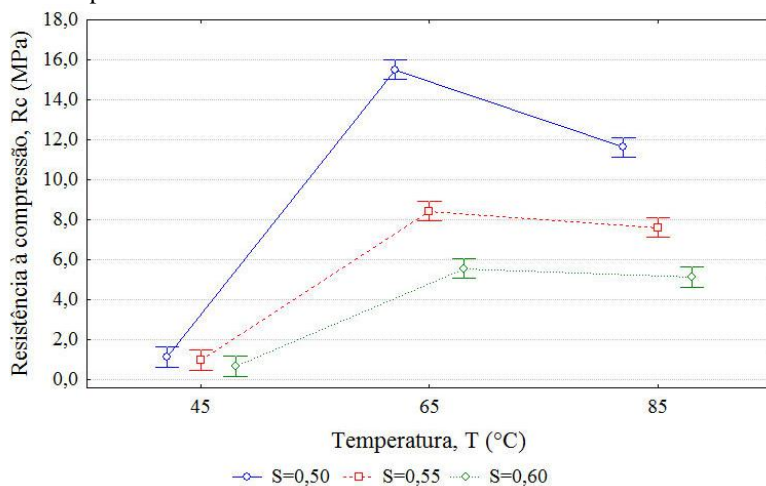
Tabela 55 – ANOVA para os fatores temperatura de cura e relação solução ativadora por cinza volante, resistência à compressão - 28 dias.

FATOR	SQ	GDL	MQ	F	p
T	402,082	2	201,041	1195,968	0,000
S	147,766	2	73,883	439,520	0,000
T*S	74,173	4	18,543	110,311	0,000
Erro	3,026	18	0,168		

Legenda: SQ (Soma dos quadrados); GDL (graus de liberdade); MQ (média dos quadrados), F (valor F), p (valor p).

Atenta-se ao fato de que o ganho de resistência ocorreu no aumento de temperatura de cura de 45°C para 65°C, sendo que para 85°C registrou-se uma perda de desempenho principalmente para a dosagem de S igual a 0,50 (Figura 70). Através do teste de Tukey, verificou-se a igualdade de valores para 45°C, independente de S, com resistência à compressão média de 0,93 MPa. Além disso, puderam ser considerados similares valores de misturas submetidas à cura térmica tanto a 65°C quanto 85°C com relação solução ativadora por cinza volante igual a 0,55 (8,02 MPa) ou 0,60 (5,13 MPa).

Figura 70 – Interação entre fatores temperatura de cura e relação solução ativadora por cinza volante na resistência à flexão - 28 dias.



4.2 ESTIMATIVA DAS EMISSÕES DE CO₂

4.2.1 Custos para produção de pastas geopoliméricas e de cimento Portland.

Estimou-se com base no custo de CO_{2-eq} dos insumos, a quantidade de gás carbônico equivalente para as misturas avaliadas e para uma pasta hipotética composta de cimento Portland e água.

Nesta análise, ao hidróxido de sódio somente relatou-se o consumo de eletricidade nas células eletrolíticas para sua obtenção, resultando em um CO_{2-eq} de 0,248 toneladas por tonelada de soda. Não foram contemplados custos adicionais como, por exemplo, embalagem, estocagem, transporte, entre outros.

Para o cálculo de emissão de CO_{2-eq} relativo à cinza volante, adotou-se um fator de alocação nulo, ou seja, “sem alocação”. Isso correspondeu considerar a cinza volante como um resíduo industrial, e designou-se a totalidade das emissões à produção de energia elétrica do Complexo Termelétrico Jorge Lacerda. Não foram apreciados custos decorrentes da coleta, estocagem e transporte do insumo, entre outras atividades subsequentes.

Quanto ao cimento Portland, estimou-se o valor de 0,659 tCO_{2-eq} por tonelada de cimento Portland. Foram desconsideradas as emissões providas do transporte entre a fábrica e o local de aplicação. A água também é um insumo, porém não há custos de gás carbônico associado à sua produção ou utilização.

Por fim, no que tange à produção dos geopolímeros, não foram contempladas as emissões correspondentes à cura térmica e quaisquer outros custos relativos. Do mesmo modo, para pastas de cimento Portland, não foram contemplados custos associados à sua produção.

O resumo dos custos em termos de CO_{2-eq} para os insumos mencionados são apresentados na Tabela 56.

Tabela 56 - Estimativa de CO_{2-eq} para os insumos.

INSUMOS	CO _{2-eq} (t)
Cinza volante	0,000
Cimento Portland	0,659
Hidróxido de sódio	0,248

4.2.2 Comparação entre pasta geopolimérica e de cimento Portland

Para 1 tonelada de pasta fresca de geopolímero, calculou-se o consumo unitário de cinza volante (C_{CV}), hidróxido de sódio (C_{HS}) e água (C_{Ag}) a partir do proporcionamento dos insumos da Tabela 23. Multiplicando-se o consumo pelas estimativas da Tabela 56, obteve-se o CO_{2-eq} de cada composição avaliada nesta Dissertação de Mestrado. Tais informações são apresentadas na Tabela 57.

Tabela 57 – Consumo unitário dos insumos e emissão de CO_2 para as misturas avaliadas.

ID	C_{CV} (t/t)	C_{HS} (t/t)	C_{Ag} (t/t)	CO_{2-eq} (t)
M12.S0,50	0,67	0,12	0,21	0,03
M12.S0,55	0,65	0,13	0,22	0,03
M12.S0,60	0,63	0,14	0,21	0,03
M8.S0,55	0,65	0,09	0,26	0,02
M16.S0,55	0,65	0,16	0,19	0,04

Constatou-se que com o aumento da concentração molar (8M, 12M e 16M) houve o aumento da emissão do gás carbônico equivalente de 0,02t, 0,03t e 0,04t, respectivamente, 0,04t referente à composição curada a 85°C de melhor resultado de resistência à compressão para os geopolímeros obtidos, de 24 MPa.

Para avaliar a eficiência ambiental deste geopolímero com resistência de 24 MPa, estimou-se o custo de gás carbônico para uma pasta de cimento Portland hipotética de mesmo comportamento mecânico.

De acordo com a NBR 6118:2007, um concreto com resistência à compressão característica igual a 25 MPa, C25, exposto a uma classe de agressividade ambiental fraca pode ser preparado com um a/c máximo de 0,60 (ABNT, 2007). Adotando este valor para a dosagem de 1 t de pasta de cimento Portland tem-se um consumo de 0,625 t de cimento e 0,37 t de água. Uma vez que está associado ao cimento Portland uma emissão de 0,659 t CO_{2-eq} , tem-se uma emissão total de 0,41 t CO_{2-eq} , cerca de 10 vezes mais que o geopolímero. A comparação de custos apresenta-se na Tabela 58.

Tabela 58 - Comparação de emissão de CO₂ entre pasta de geopolímero e de cimento Portland com resistência à compressão de 25 MPa.

INSUMOS	GEOPOLÍMEROS		CIMENTO PORTLAND	
	Consumo (t/t)	CO _{2-eq} (t)	Consumo (t/t)	CO _{2-eq} (t)
Cinza volante	0,65	0,00	-	-
Hidróxido de sódio	0,16	0,04	-	-
Cimento Portland	-	-	0,62	0,41-
Água	0,19	0,00	0,38	0,00
Total		0,04		0,41

Portanto, em uma primeira aproximação, nas condições citadas, verificou-se o potencial ambiental de utilizar como alternativa para diminuição das emissões de gás carbônico na construção civil.

4.3 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A avaliação individual dos resultados permitiu observar que existe um padrão de comportamento da resistência à flexão e compressão em função dos parâmetros de dosagem e cura adotados neste Programa Experimental

Quando a temperatura foi mínima (45°C), os corpos de prova apresentaram baixas resistências de flexão e compressão, mas que evoluíram passados os 3, 7 e 28 dias. Para as demais temperaturas, o ganho de resistência aos 28 dias em comparação a 1 dia foi mínimo. Outros pesquisadores também constataram que a idade do geopolímero pouco interfere nesta propriedade mecânica, e o principal desenvolvimento ocorre às primeiras idades (HARDJITO; RANGAN, 2005; YOST et al., 2013).

Corpos de prova submetidos à cura térmica em 65°C e 85°C, quando dosados com solução ativadora com concentração 8 M e 12 M, apresentaram desempenhos semelhantes em alguns casos. Porém, para 16 M foi clara a diferença de desempenho entre corpos de prova curados a 85°C, com resultados superiores. Ou seja, quanto maior a molaridade melhor o desempenho, conforme já constatado por Katz (1998) e Fernández-Jiménez e Palomo (2005). Os resultados semelhantes para 8 M e 12 M podem estar de acordo com Palomo, Grutzeck e Blanco (1999) que relataram a existência de uma dosagem ótima.

Entretanto para 45°C as maiores resistências ocorreram para 16 M, seguido de 12 M e, por fim, 8M. Uma possível justificativa está em Xu e Van Deventer (2003), que relacionam a viscosidade de soluções mais concentradas com a necessidade de maior tempo ou temperatura para promover as reações de polimerização.

O gráfico de superfície apresentado nas Figuras 71 e 72 ilustra as relações de temperatura de cura e concentração molar para resistência à flexão e nas Figuras 73 e 74 para resistência à compressão.

Figura 71 - Interação temperatura e molaridade para resistência à flexão, 1 dia.

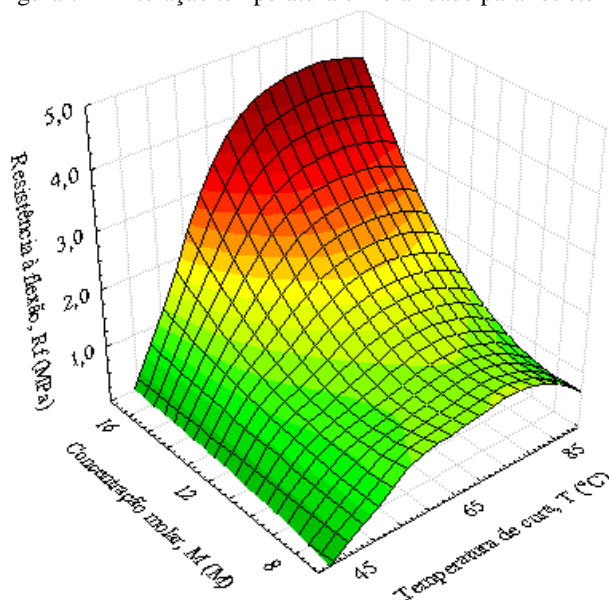


Figura 72 - Interação temperatura e molaridade para resistência à flexão, 28 dias.

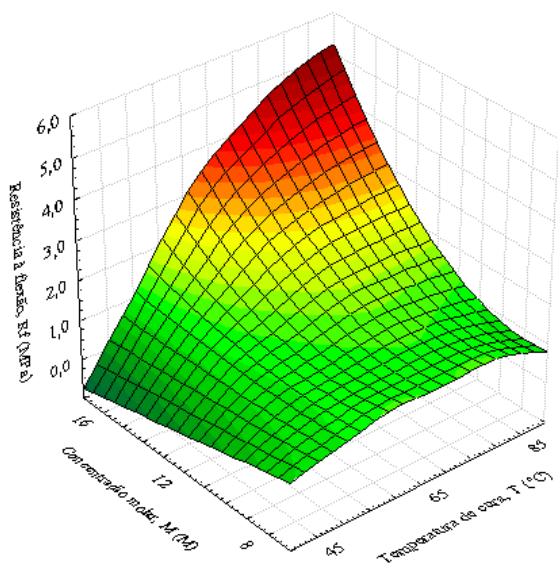


Figura 73 - Interação temperatura e molaridade para resistência à compressão, 1 dia.

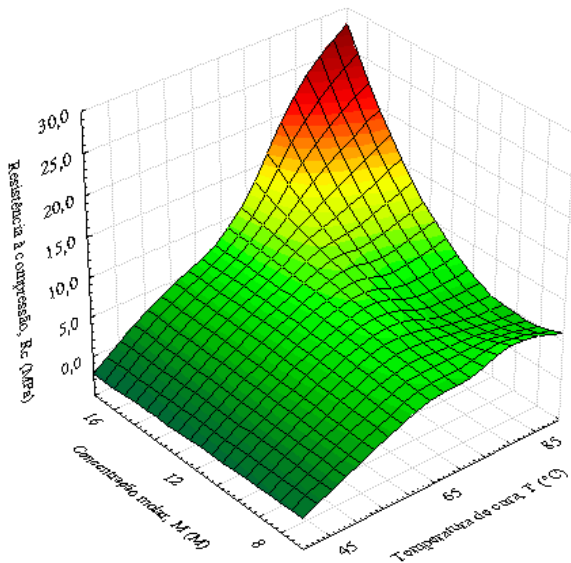
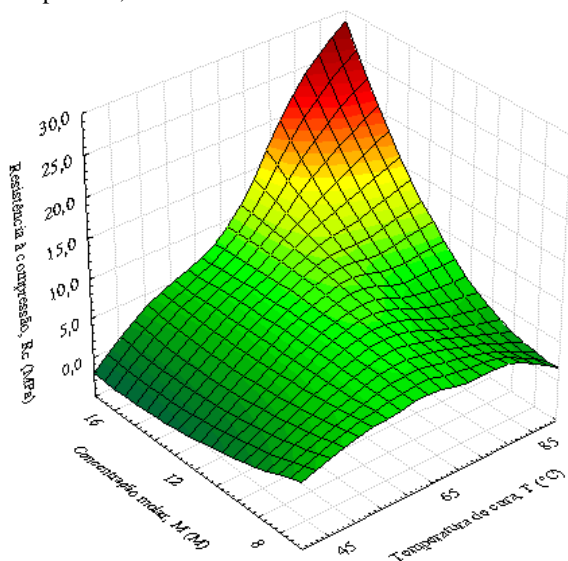


Figura 74 - Interação entre temperatura e molaridade para resistência à compressão, 28 dias.



O parâmetro relação solução ativadora por cinza volante apresentou resultados muito próximos para 65°C e 85°C, superiores a 45°C. Contudo, quando a temperatura de cura foi de 85°C, evidenciou-se o favorecimento da resistência à flexão por valores decrescentes da solução ativadora presente na mistura, como pode ser observado nas Figuras 75 e 76 para resistência à flexão e Figuras 77 e 78 para compressão.

Interessante observar que a interpolação da função que gerou as superfícies indicou a existência de um ponto ótimo para temperatura, entre 65°C e 85°C. De fato, observou-se que em determinadas idades, para uma relação solução ativadora/cinza volante igual a 0,60 havia uma queda de resistência para a temperatura de cura mais elevada.

Da mesma forma como observado nos parâmetros de dosagem, a especificação da temperatura de cura também apresentou um valor limite (HARDJITO; RANGAN, 2005; DUXSON, et al., 2007) a partir do qual uma temperatura superior pode ser prejudicial (PALOMO; GRUTZECK; BLANCO, 1999; PROVIS; LUKEY; VAN DEVENTER, 2005).

Figura 75 - Interação entre solução ativadora/cinza volante e temperatura para resistência à flexão, 1 dia.

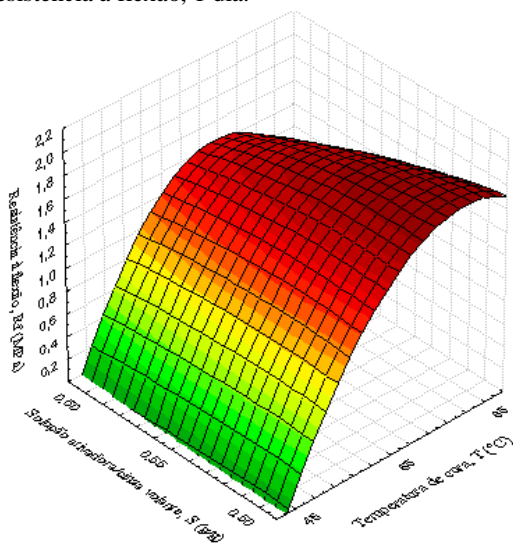


Figura 76 - Interação entre solução ativadora/cinza volante e temperatura para resistência à flexão, 28 dias.

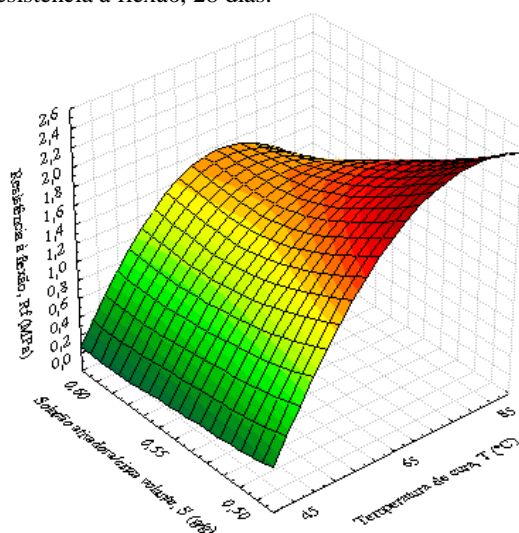


Figura 77 - Interação entre solução ativadora/cinza volante e temperatura para resistência à compressão, 1 dia.

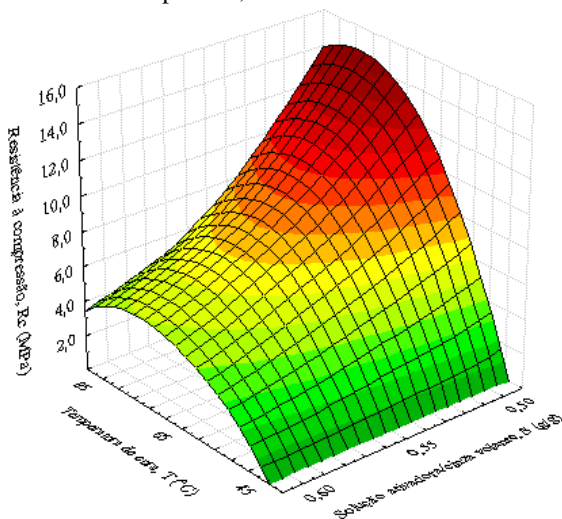
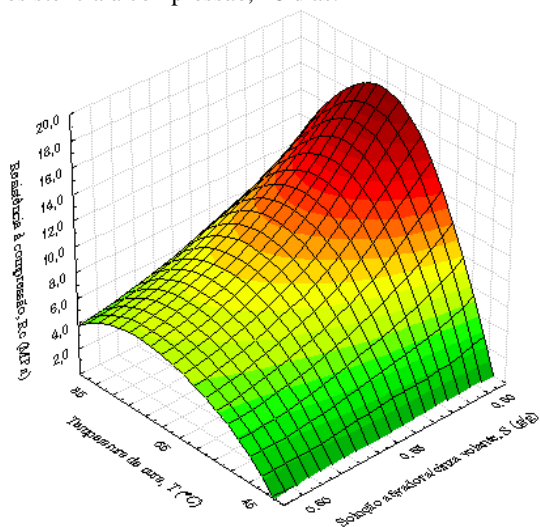


Figura 78 - Interação entre solução ativadora/cinza volante e temperatura para resistência à compressão, 28 dias.



Sendo assim, tanto para a resistência à flexão quanto compressão, comprovou-se que as propriedades mecânicas podem ser favorecidas diminuindo-se a relação solução ativadora por cinza volante (com exceção dos resultados com 7 dias) ou aumentando-se a concentração molar.

Adotando uma temperatura de cura superior a 65°C desenvolveu-se um produto com melhores características. Importante mencionar que para uma temperatura de cura de 45°C o comportamento o ganho de resistência está associado a uma diminuição da concentração molar.

Retomando a questão das razões mássicas entre constituintes, apresentadas nas Figuras 16 e 17, quanto maior a concentração molar, maior a quantidade de hidróxido de sódio sólido e cinza volante por água e menor a proporção entre cinza volante e hidróxido de sódio sólido. Para o parâmetro de dosagem relação solução ativadora por cinza volante, este diminui com o aumento da proporção entre cinza volante por hidróxido de sódio sólido e por água. Tais relações corroboram para as conclusões elaboradas neste capítulo, já que se confirmou o melhor desempenho mecânico à medida que se incorporaram maior quantidade dos materiais precursores na mistura.

5 CONCLUSÕES

Neste capítulo sintetizam-se as principais conclusões obtidas em cada etapa do Programa Experimental desta Dissertação, a começar pelas observações decorrentes dos testes do Programa Experimental Preliminar, Parte 1 e 2.

5.1 CONCLUSÕES PERTINENTES AO PROGRAMA EXPERIMENTAL PRELIMINAR

Propôs-se submeter a cinza volante à moagem, para aumentar a sua área superficial e consequentemente a reatividade. Esta solução mostrou-se acertada, pois comparando resultados da parte 1 e 2 desta etapa, constataram-se melhorias no desempenho mecânico.

Quanto ao procedimento de amassamento, moldagem e cura, o agitador mecânico com haste central tipo *cawles*, utilizado neste Programa Experimental, ao invés da tradicional argamassadeira planetária, mostrou-se adequado para a confecção das pastas.

A preparação dos moldes metálicos com filme plástico de PVC foi satisfatória tanto no quesito de preservar a integridade do corpo de prova durante sua retirada da forma, quanto no acabamento.

5.2 CONCLUSÕES PERTINENTES AO PROGRAMA EXPERIMENTAL PRINCIPAL

Em relação aos resultados de resistência à flexão e compressão, enfatiza-se o efeito da temperatura de cura. Os resultados obtidos mostraram que para os materiais empregados, necessitou-se de pelo menos 65°C para promover a geopolimerização. A literatura indicou ser aceitável uma temperatura de cura de pelo menos 40°C ou, ainda, uma cura ambiente, esta proposta por Hardjito e Rangan (2005), Diaz-Loya; Allouche e Vaidya (2011), Santa (2012) e Davidovits (2013), todavia tais autores investigaram composições que continham silicato de sódio líquido, sendo este reagente indispensável quando não há fornecimento de calor ao sistema.

Para a concentração molar de 8 M ou 12 M, foram alcançados resultados similares para as temperaturas de 65°C ou 85°C, enquanto que para 16 M resistências superiores foram obtidas para a temperatura de cura de 85°C. Houve uma tendência de aumento na resistência com o

aumento na molaridade da solução, com exceção da temperatura de cura de 45°C.

Em se tratando de pastas preparadas com teores de solução ativadora por cinza volante variando entre 0,50; 0,55 e 0,60; existiu uma temperatura ideal, na faixa de 65°C a 85°C, para a qual podem ser obtidos os maiores resultados de resistência à flexão e compressão. As resistências foram crescentes à medida que se diminui a razão mássica entre materiais.

Sobre a evolução de resistência ao longo do tempo, confirmou-se o ganho pronunciado na primeira idade. Aos 3, 7 e 28 dias, as diferenças entre resultados foram mínimas e consideradas similares. Em determinadas composições observou-se queda da resistência aos 28 dias em relação a 7 dias (M8.S0,55.T45; M16.S0,55.T65, M16.S0,55.T85, para resistência à flexão; M12.S0,60.T45 e M16.S0,55.T85 para resistência à compressão).

Evidenciou-se, conseqüentemente, a aplicação do geopolímero em situações nas quais se necessita liberar o elemento moldado ou formas, o mais rapidamente possível como é o caso da indústria de pré-fabricados, pavimentos, entre outras situações especiais. Autores como Davidovits; Sawyer (1995) e Van Jaarsveld; Van Deventer e Lorezen (1997) também identificaram este potencial.

Por fim, para uma pasta geopolimérica com resistência de 24 MPa, a emissão de dióxido de carbono equivalente estimado foi de 0,04tCO₂, enquanto que para uma pasta de cimento Portland, com mesmo desempenho mecânico, chegou a 0,41 tCO₂.

Reitera-se que não foram considerados dados de emissão para o processo de transporte dos materiais, fabricação e aplicação. O valor obtido para geopolímero será maior se quantificado o consumo de energia elétrica para promover a cura térmica. Porém, esta determinação é complexa, haja vista a diferença de equipamentos e eficiência entre eles, bem como variações na fonte de aquecimento, além do monitoramento do referido parâmetro. Todavia, o procedimento adotado permitiu estabelecer uma primeira avaliação do custo ambiental dos geopolímeros, com foco nos materiais precursores utilizados.

Em síntese, os resultados foram satisfatórios e indicaram o potencial do cimento geopolimérico como material de construção civil, tanto no quesito desempenho mecânico quanto vantagens ambientais.

5.3 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os geopolímeros são materiais promissores, ainda em desenvolvimento, e pouco utilizados devido à escassez de informações de desempenho mecânico, comportamento reológico e aspectos relacionados à durabilidade.

Percebeu-se, portanto, um vasto campo de investigação com uma quantidade considerável de variáveis que podem ser estudadas, mas que infelizmente não puderam ser contempladas neste trabalho e são sugeridas para Trabalhos Futuros:

- Investigar o efeito da alteração no teor de solução ativadora em relação à cinza volante, para soluções com concentração molar igual e superior a 16M; com o intuito de obter a dosagem ótima;
- Avaliar o desempenho de geopolímeros em um maior número de pontos na faixa de temperatura de cura de 65°C e 85°C, pois foi observada a inflexão em determinadas curvas de resistência à flexão e compressão;
- Proceder a análise do ciclo de vida da cinza volante, do hidróxido de sódio e dos geopolímeros para quantificar emissões reais de dióxido de carbono e, com isso, posicionar-se criticamente quanto aos impactos ambientais associados;
- Investigar o efeito da adição de hidróxido de sódio na forma de solução preparada previamente e na forma de sólidos durante a mistura da pasta. A literatura informa que quando há silicatos o soluto precisa ser dissolvido previamente para garantir a disponibilidade dos álcalis e do silício durante a mistura. Porém, a partir da prática laboratorial durante a Dissertação foram levantadas as seguintes hipóteses:
 - A dissolução de hidróxido de sódio foi feita em instrumentos de laboratório envolvendo balão volumétrico, funil e béquer. Se for possível incorporar o reagente diretamente na forma sólida, sem que isso comprometa o desempenho do produto, acredita-se poder contribuir tecnologicamente na produção de geopolímeros, no sentido de tornar a produção mais prática;

- A dissolução é expressivamente exotérmica. Supõe-se que o calor liberado pode favorecer o início da geopolimerização, para uma cura promovida em temperatura ambiente;
- O preparo de solução de hidróxido de sódio, como executado nesta Dissertação, é um processo que demanda diversos cuidados com a segurança e integridade, portanto é interessante que sejam investigadas novas formas de manuseio da fonte de álcali.
- Conduzir ensaios de durabilidade, para verificar a estabilidade química deste produto decorrente da ativação alcalina da cinza volante, frente à agressão por sulfatos, ácidos, cloretos, entre outros;
- Avaliar o efeito dos parâmetros de dosagem e cura, na retração por secagem e fluência de produtos geopoliméricos;
- Caracterizar a microestrutura da matriz geopolimérica, por ensaios de análise termogravimétrica, difração de Raios-X, Espectro de Infravermelho, são necessárias para compreender os mecanismos de ativação e identificar produtos obtidos;
- Executar estudos não apenas em pastas, mas em argamassas e concretos para verificar a interação entre o cimento geopolimérico e os agregados presentes;
- Investigar a existência ou não de zonas de transição a partir de imagens de microscopia eletrônica de varredura e verificar a qualidade desta interface.

REFERÊNCIAS

ABICLOR. **Relatório Anual**. 2010.

ABICLOR; GVCONSULT. **Balanco Social Indústria de Cloro-Soda**. 2005.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA, ANEEL. Atlas de Energia Elétrica do Brasil. Brasília: Aneel, 2008.

AGOPYAN, V.; JOHN, W.M. **O desafio da sustentabilidade na construção civil**. São Paulo: Blucher, 2011.

AMERICAN CONCRETE INSTITUTE, ACI. **ACI 116R**: Cement and Concrete Terminology. American Concrete Institute. Farmington Hills, MI, USA, p. 73. 2000.

_____, **ACI 232.2R**: Use of Fly Ash in Concrete. American Concrete Institute. Farmington Hills, MI, USA, p. 41. 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, ASTM. **ASTM C618**: Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan in concrete. ASTM International. Pennsylvania, United States, p. 3. 2012.

AGÊNCIA NACIONAL DE TRANSPORTES TERRESTRES, ANTT. Anexo à Resolução nº 420. **Instruções Complementares ao Regulamento do Transporte Terrestre de Produtos Perigosos**. 12 fev. 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, ABNT. **NBR 6118**: Projeto de estruturas de concreto – Procedimentos. Rio de Janeiro, 221p, 2007.

BAKHAREV, T., J. G. SANJAYAN, e Y.-B. CHENG. Effect of admixtures on properties of alkali-activated slag concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 30, p. 1367-1374, 2000.

BARBOSA, V. F. F.; MACKENZIE, K. J. D.; THAUMATURGO, C. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers

of alumina and silica: sodium polysialate polymers. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 2, p. 309-317, 2000.

BATTAGIN, A. F.; BATTAGIN, I. L. S. O cimento Portland no Brasil. In: **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**: IBRACON, 2010, p. 761-790.

BLISSARI, E. S.; SPRICIGO, L. P.; CONTE, V.; UGGIONI, E.; BERNARDIN, A. M. **Geopolímeros obtidos a partir de cinzas de carvão mineral**. Anais do 1º Seminário de Pesquisa, Extensão e Inovação do Instituto Federal de Santa Catarina. Criciúma: IFSC. 2011. p. 111-112.

BONDAR, D.; LYNSDALE, C. J.; MILESTONE, N. B.; HASSANI, N.; RAMEZANIANPOUR, A. A. Effect of the type, form, and dosage of activators on strength of alkali-activated natural pozzolans. **Cement and Concrete Composites**, v. 33, p. 251-260, 2011.

_____. Engineering properties of alkali-activated natural pozzolan concrete. **ACI Materials Journal**, v. 108, n. 1, p. 64-72, Janeiro-Fevereiro 2011a.

BONDAR, D.; LYNSDALE, C. J.; RAMEZANIANPOUR, A. A. **Alkali activation of natural pozzolan for geopolymer cement production**. Proceedings of 2nd International Conference on Concrete & Development. Tehran, Iran: [s.n.]. 2005. p. 1-10.

BROWN, J. R. **Fosco ferrous foundryman's handbook**. Great Britain: Butterworth-Heinemann, 2000.

BRASIL; Empresa de Pesquisa Energética. **Balanço energético Nacional 2012 – Ano base 2011**: Síntese do Relatório Final. Rio de Janeiro: EPE, 2012. Disponível em:
<https://ben.epe.gov.br/downloads/S%C3%ADntese%20do%20Relat%C3%B3rio%20Final_2012_Web.pdf>. Acesso em 06 jun. 2013.

CARVALHO, C. H. R. **Emissões relativas de poluentes do transporte motorizado de passageiros nos grandes centros urbanos brasileiros**. Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada, Brasília, 2011, 42.

CHINDAPRASIRT, P.; RATTANASAK, U.; TAEBUANHUAD, S. Resistance to acid and sulfate solutions of microwave-assisted high

calcium fly ash geopolymer. **Materials and Structures**, v. 46, p. 375-381, 2013.

CRIADO, M.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; DE LA TORRE, A. G.; ARANDA, M. A. G.; PALOMO, A. An XRD study of the effect of the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio on the alkali activation of fly ash. **Cement and Concrete Research**, v. 37, p. 671-679, 2007.

CRIADO, M.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Effect of sodium sulfate on the alkali activation of fly ash. **Cement and Concrete Composites**, p.589-594, 2010.

DAVIDOVITS, J. **Solid-phase synthesis of a mineral blockpolymer by low temperature polycondensation of aluminosilicate polymers**. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, IEA. **Energy Policies of IEA Countries: Australia Review**, 2005. Disponível em <<http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/australia2005.pdf>>. Acesso em 05 jun. 2013.

IUPAC Symposium on Long-Term Properties of Polymers and Polymeric Materials. Stockholm: IUPAC. 1976. p. 14.

_____. **Mineral polymers and methods of making them**. US Patent 4.349.386, 14 September 1982.

_____. **X-Ray analysis and X-ray diffraction of casing stones from the pyramids of Egypt, and the limestone of the associated quarries**. Science in Egyptology Symposia. Manchester, U.K.: Manchester University Press. 1984. p. 511-520.

_____. **Synthetic mineral polymer compound of the silicoaluminates family and preparation process**. US Patent 4.472.199, 18 set. 1984b.

_____. **Waste solidification and disposal method**. US Patent 4.859.367, 22 ago. 1989.

_____. Geopolymers: Inorganic Polymeric New Materials. **Journal of Thermal Analysis**, v. 37, p. 1633-1656, 1991.

_____. Geopolymers: Man-made rock geosynthesis and the resulting development of very early high strength cement. **Journal of Materials Education**, v. 16, p. 91-139, 1994a.

_____. **Properties of geopolymer cements**. Proceedings First International Conference on Alkali Cements and Concretes. Kiev, Ukraine: Scientific Research Institute on Binders and Materials, Kiev State Technical University. 1994b. p. 131-149.

_____. **Method for obtaining a geopolymeric binder allowing to stabilize, solidify and consolidate toxic or waste materials**. US Patent 5.439.118, 20 set. 1994c.

_____. **Chemistry of geopolymeric systems, terminology**. Géopolymère '99 Conference Proceedings. Saint-Quentin: Institut Géopolymère. 1999. p. 9-39.

_____. **30 Years of successes and failures in geopolymer applications. Market trends and potential breakthroughs**. Proceedings of Geopolymer 2002 Conference. Melbourne, Australia: Geopolymer Institute. 2002. p. 1-16.

_____. **Environmentally driven geopolymer cement applications**. Proceedings of Geopolymer 2002 Conference. Melbourne, Australia: [s.n.]. 2002a. p. 9.

_____. Geopolymers cements: A review. Disponível em <<http://www.geopolymer.org/library/technical-papers/21-geopolymer-cement-review-2013>>. Acesso em 17 abr. 2013.

DAVIDOVITS, J.; DAVIDOVICS, M.; DAVIDOVITS, N. **Process for obtaining a geopolymeric alumino-silicate and products thus obtained**. United States Patent 5.342.595, 30 August 1994.

DAVIDOVITS, J.; SAWYER, J. L. **Early high-strength mineral polymer**. US Patent 4.509.985, 9 Abril 1985.

DIAS, D. P.; THAUMATURGO, C. Avaliação da aderência entre barras lisas de aço e concretos geopoliméricos. **Matéria**, Rio de Janeiro, v. 5, n. 1, p. 1-15, 2001.

DIAZ-LOYA, E. I.; ALLOUCHE, E. N.; VAIDYA, S. Mechanical properties of fly-ash-based geopolymer concrete. **ACI Materials Journal**, v. 108, n. 3, p. 300-306, Maio-Junho 2011.

DUXSON, P.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PROVIS, J. L.; LUKEY, C. G.; PALOMO, A.; VAN DEVENTER, J. S. J. Geopolymer technology: the current state of the art. **Journal of Materials Science**, v. 42, p. 2917-2933, 2007.

EUROCHLOR. **The Chlorine Universe**. Disponível em <<http://www.eurochlor.org/the-chlorine-universe/the-chlorine-universe.aspx>>. Julho de 2012. Acesso em 13 nov. 2012.

FERNANDES, E.; GLÓRIA, A. M. S.; GUIMARÃES, B. A. O Setor de Soda-Cloro no Brasil e no Mundo. **BNDES Setorial**, n. 29, p. 279-320, 2009.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A. Characterisation of fly ashes. Potential reactivity as alkaline cements. **Fuel**, v. 82, p. 2259-2265, 2003.

_____. Composition and microstructure of alkali activated fly ash binder: Effect of the activator. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 1984-1992, 2005.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A.; CRIADO, M. Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 1204-1209, 2005.

FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A.; PALOMO, A.; PASTOR, J.Y.; MARTÍN, A. New cementitious materials based on alkali-activated fly ash: performance at high temperatures. **Journal of the American Ceramic Society**, V. 91, p. 3308-3314, 2008.

FLOWER, P.J.M.; SANJAYAN, J.G. Green house gas emission due to concrete manufacture. **The International Journal of Life Cycle Assessment**, V. 12, p. 282-288, 2007.

GARTNER, E. Industrially interesting approaches to “low-CO₂” cements. **Cement and Concrete Research**, V. 34, p. 1489-1498, 2004.

GEO-POL. Teses/Dissertações Defendidas. 200-. Disponível em <http://www.geopolymer.com.br/PDF/outras_teses.pdf>. Acesso em 03 mar. 2013.

GEO-POL. Teses/Dissertações Defendidas. 200-a. Disponível em <http://www.geopolymer.com.br/PDF/teses_ime.pdf>. Acesso em 03 mar. 2013.

GILLESPIE, R. J.; HUMPHREYS, D. A.; BAIRD, N. C. **Chemistry**. Massachussts, USA: Allyn and Bacon, 1986.

GRANIZO, M. L.; BLANCO, M. T. Alkaline activation of metakaolin: An isothermal conduction calorimetry study. **Journal of Thermal Analysis**, v. 52, p. 957-965, 1998.

HABERT, G.; LACAILEERIE, J.B.E.; ROUSSEL, N. An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: reviewing current research trends. **Journal of Cleaner Production**, v. 19, p. 1229-1238, 2011.

HARDJITO, B.; RANGAN, B. V. **Development and properties of low-calcium fly ash-based geopolymer concrete**. Research Report GC1. Faculty of Engineering, Curtin University of Technology. Perth, Australia, p. 103. 2005.

HEIDRICH, C.; HINCZAK, I.; RYAN, B. SCM's potential to lower Australia's green house gas emission profile. In: CONCRETE 05, 2005, Melbourne. **Proceedings Concrete 05**: Concrete Institute of Australia, p.67-74.

INSTITUT FÜR ARBEITSSCHUTZ DER DEUSTSCHEN GESETZLICHEN UNFALLVERSICHERUNG, IFA. **GESTIS Substance Database: Sodium Hydroxide**. Sankt Augustin, Germany, p. 19. 2012.

JOHN, V. M. **Cimentos de escória ativada com silicatos de sódio**. 1995. 200 f. Tese (Doutorado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 1995.

KATZ, A. Microscopic study of alkali-activated fly ash. **Cement and Concrete Research**, v. 28, n. 2, p. 197-208, 1998.

KHALE, D.; CHAUNDHARY, R. Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review. **Journal of Materials Science**, v. 42, p. 729-746, 2007.

KOMLJENović, M.; BAŠčAREVIć, Z.; BRADIć, V. Mechanical and microstructural properties of alkali-activated fly ash geopolymers. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, p. 35-42, 2010.

KRIZAN, D.; ZIVANOVIC, B. Effects of dosage and modulus of water glass on early hydration of alkali-slag cements. **Cement and Concrete Research**, v. 32, p. 1181-1188, 2002.

LICKS, L.A.; PIRES, M. Metodologia para cálculo de emissões de carbono e da eficiência na geração de energia pela combustão de carvão fóssil no Brasil. **Revista Escola de Minas**, V. 63, p. 331-337, abr-jun, 2010.

LIMA, J.A.R. **Avaliação das consequências da produção de concreto no Brasil para as mudanças climáticas**. 2010. 151 f. Tese (Doutorado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2010.

LUNA, Y.; QUEROL,X.; ANTENUCCI, D.; JDID, E. A.; PEREIRA, C. F.; VALE, J. Immobilization of a metallurgical waste using fly ash-based geopolymers. 2007 **World of Coal Ash Proceedings**. Northern Kentucky, 2007.

MALLMANN, J. E. C. **Estabilização pozolânica de cinzas volante e pesada com cal dolomítica hidratada e areia, curadas pelos processos de autoclavagem e câmara à temperatura constante**. 1996. 164 f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1996.

MAURI, J.; DIAS, D. P.; CORDEIRO, G. C.; DIAS, A. A. Argamassa geopolimérica: estudo da degradação por sulfato de sódio e ácido sulfúrico. **Revista Matéria**, v. 14, n. 3, p. 1039-2009, 2009.

MAZZA, S. D. C. **Estudo das propriedades mecânicas e da aderência do sistema argamassa de reparo com cimento geopolimérico/substrato de concreto com cimento Portland**. 2010.

188 f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2010.

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO, MCT. **Fatores de Emissão de CO₂ para utilizações que necessitam do fator médio de emissão do Sistema Interligado Nacional do Brasil, como, por exemplo, inventários corporativos**. 2013. Disponível em: <<http://www.mct.gov.br/index.php/content/view/321144.html#ancora>>. Acesso em 06 jun 2013.

MELO, L. G. D. A. **Síntese e caracterização de geopolímeros contendo filitos**. 2011. 184 f. Dissertação (Mestrado). Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, 2011.

MEMON, F. A.; NURUDDIN, M. F.; DEMIE, S.; SHAFIQ, N. Effect of curing conditions on strength of fly ash-based self-compacting geopolymer concrete. **Engineering and Technology**, v. 80, p. 860-863, 2011.

MORAES, J. P. **Eletrólise da salmoura para a geração de cloro empregando cátodos de difusão de oxigênio modificados com ferro**. 2011. 100 f. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas, São Paulo, 2011.

OH, J. E. ; MONTEIRO, P. J. M.; JUN, S. S.; CHOI, S.; CLARK, S.M. The evolution of strength and crystalline phases for alkali-activated ground blast furnace slag and fly ash-based geopolymers. **Cement and Concrete Research**, v. 40, p. 189-196, 2010.

PALOMO, A. ALONSO, S.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. Alkaline activation of the fly ashes: NMR study of the reaction products. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 87, p. 1141-1145, 2004.

PALOMO, A. ; BLANCO-VARELA, M. T.; PUERTAS, F.; VAZQUES, T.; GRUTZECK, M. W. Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 997-1004, 1999.

PALOMO, A.; GRUTZECK, M. W.; BLANCO, M. T. Alkali-activated fly ashes: A cement for the future. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 1323-1329, 1999.

PANIAS, D.; GIANNOPOULOU, I. P.; PERRAKI, T. Effect of synthesis parameteres on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, v. 301, p. 246-254, 2007.

PEDROSO, F.L. Os caminhos da pesquisa sobre o concreto. **Concreto e Construções**, N. 52, p. 37-46, 2008.

PEREIRA, D. S. D. T.; OLIVEIRA, F. A.; SILVA, F. J.; THAUMATURGO, C. **Análise microestrutural de concreto geopolimérico: uma visão comparativa**. Inter American Conference on Non-Conventional Materials and Technologies in Ecological and Sustainable Construction, IAC-NOCMAT 15th. Rio de Janeiro, Brasil: IAC-NOCMAT. p. 488-498, 2005.

PEREIRA, D. S. T.; SILVA, F. J.; THAUMATURGO, C. **Concreto de cimento geopolimérico reforçado com fibras de aço**. Anais do 50º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Blumenau, SC, Brasil: Associação Brasileira de Cerâmica. 2006. p. 1-12.

PILAR, R. **Avaliação da atividade pozolânica da cinza pesada moída em pastas de cimento Portland**. 2012. 110 f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2012.

PINTO, A. T. **Introdução ao estudo dos geopolímeros**. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro. Vila Real, p. 92. 2006.

PROVIS, J. L.; LUKEY, G. C.; VAN DEVENTER, J. S. J. Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A reexamination of existing results. **Chemistry of Materials**, v. 17, p. 3075-3085, 2005.

REPETTE, W. L. Cimentos Especiais de Base Mineral. In: ISAIA, G. C. **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**. 2. ed. São Paulo: IBRACON, 2010. v. 2, p. 825-862.

RINALDI, A.; BUZZI, L.; DAVIDOVITS, J. **Application of geopolymetric cements for waste management and ecology. Results from the european research project GEOCISTEM.** Géopolymère '99 Conference Proceedings. Saint-Quentin, France: Geopolymer Institute. 1999. p. 201-210.

SANTA, R.A.A.B. **Desenvolvimento de geopolímeros a partir de cinzas pesadas oriundas da queima do carvão mineral e metacaulim sintetizado a partir de resíduo da industrial de papel.** 2012. 135 f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2012.

SHI, C.; KRIVENKO, P. V.; ROY, D. **Alkali-activated cements and concretes.** Abingdon, UK: Taylor & Francis, 2006.
SHREVE, R. N. ; BRINK JR, J. A. **Indústria de Processos Químicos.** 4. Tradução: Horacio Macedo. Rio de Janeiro: Guanabara, 1997.

SILVA, F. J. D.; OLIVEIRA, M. C.; MACHADO, M. V. S.; DUARTE, F. P.; THAUMATURGO, C. Cimentos geopoliméricos. **Anais do Simpósio Matéria 2000.**, Rio de Janeiro, 17 2000.

SILVERSTRIM, T.; ROSTAMI, H.; LARRALDE, J.; SAMADI, A. **Fly ash cementitious material and method of making a product.** US Patent 5.601.643, 11 fev. 1997.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DO CIMENTO, SNIC; ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND, ABCP. **Segundo inventário brasileiro de emissões e remoções antrópicas de gases de efeito estufa:** Relatório de Referência – Emissão de gases de efeito estufa nos processos industriais – Produtos Minerais (Parte I) – Produção do cimento, Brasília, DF: Ministério da Ciência e Tecnologia, 2010. Disponível em:
<<http://www.mct.gov.br/index.php/content/view/321034.html>>. Acesso em 22 abr. 2013.

SISTEMA FIRJAN. **Análise da qualidade da matriz elétrica mundial.** 15 jun. 2012. 7 slides. Apresentação em Power-Point. Disponível em:
<<http://www.firjan.org.br/main.jsp?lumPageId=2C908CE9215B0DC40121793770A2082A&lumItemId=2C908CEC37E48218013805CDC9E14F81>>. Acesso em 05 jun. 2013.

SLOTA, R. J. Utilization of water glass as an activator in the manufacturing of cementitious materials from waste by-products. **Cement and Concrete Research**, v. 17, p. 703-708, 1987.

TEMUJIN, J.; RIESSEN, A. V.; MACKENZIE, K. J. D. Preparation and characterisation of fly ash based geopolymer mortars. **Construction and Building Materials**, v. 24, p. 1906-1910, 2010.

TRACTEBEL ENERGIA. **Relatório de Sustentabilidade 2011**. Florianópolis. Disponível em <<http://www.tractebelenergia.com.br/wps/wcm/connect/a3a546d5-5ea0-4b8c-9888-ca79244e5666/135819.pdf?MOD=AJPERES&CACHEID=a3a546d5-5ea0-4b8c-9888-ca79244e5666>>. Acesso em 18 abr. 2013.

VAN JAARSVELD, J. G. S.; VAN DEVENTER, J. S. J. Effect of the alkali metal activator on the properties of fly ash-based geopolymers. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 38, p. 3932-3941, 1999.

VAN JAARSVELD, J. G. S.; VAN DEVENTER, J. S. J.; LORENZEN, L. The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. Theory and Applications. **Minerals Engineering**, v. 10, p. 659-669, 1997.

_____. Factors affecting the immobilization of metals in geopolymerized fly ash. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 29B, p. 283-291, Fevereiro 1998.

VAN JAARSVELD, J. G. S.; VAN DEVENTER, J. S. J.; LUKEY, G. C. The characterization of source materials in fly ash-based geopolymers. **Materials Letters**, v. 57, p. 1272-1280, 2003.

VETEC QUÍMICA FINA LTDA. Hidróxido de sódio micropérolas PA, 201-a. Disponível em <<http://www.vetecquimica.com.br/home/detalhes/36166/produto>>. Acesso em 25 jun. 2012

_____. Boletim de Garantia - Metassilicato de sódio puro, 201-b. Disponível em:

<<http://www.vetecquimica.com.br/home/detalhes/35026/produto>>.
Acesso em 25 jun. 2012.

WALLAH, S. E.; RANGAN, B. V. **Low-calcium fly ash-based geopolymer concrete: Long-term properties**. Curtin University of Technology. Perth, Australia, p. 107. 2006.

WANG, S.-D.; SCRIVENER, K. L. Hydration products of alkali activated slag cement. **Cement and Concrete Research**, v. 25, p. 561-571, 1995.

XIE, Z.; XI, Y. Hardening mechanisms of an alkaline-activated class F fly ash. **Cement and Concrete Research**, v. 31, p. 1245-1249, 2001.

XU, H.; VAN DEVENTER, J. S. J. The geopolymerisation of aluminosilicate minerals. **International Journal of Mineral Processing**, v. 59, p. 247-266, 2000.

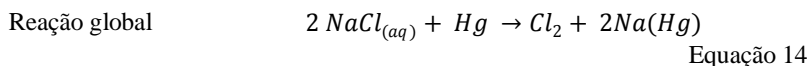
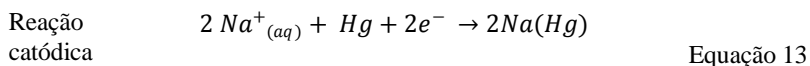
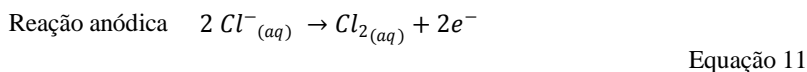
_____. The effect of the alkalis metals on the formation of geopolymeric gels from alkali-feldspars. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineer Aspects**, v. 216, p. 27-44, 2003.

YOST, J. R.; RADLINSKA, A.; ERNST, S.; SALERA, M. Structural behaviour of alkali activated fly ash concrete. Part 1: mixture design, material properties and sample fabrication. **Materials and Structures**, v. 46, p. 435-447, 2013.

APÊNDICE 1: PROCESSOS QUÍMICOS NA PRODUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO

CÉLULA DE MERCÚRIO

Constituída de uma célula principal, na qual a salmoura é decomposta no eletrolisador entre um ânodo de grafita e um cátodo móvel de mercúrio, formando o cloro gasoso no ânodo e o amálgama de sódio no cátodo, conforme as reações abaixo (SHREVE; BRINK JR, 1997).



O amálgama flui para a célula secundária, onde se torna um eletrólito de solução de hidróxido de sódio. Injeta-se água pura e forma-se o hidrogênio, conforme as reações expressas nas Equações 15 a 17 (SHREVE; BRINK JR., 1997). O processo é ilustrado na Figura 79.

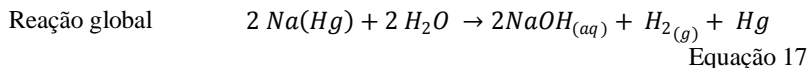
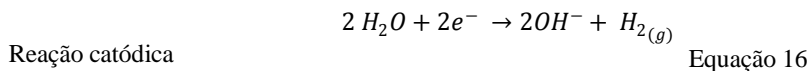
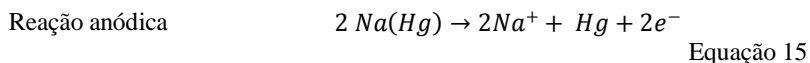
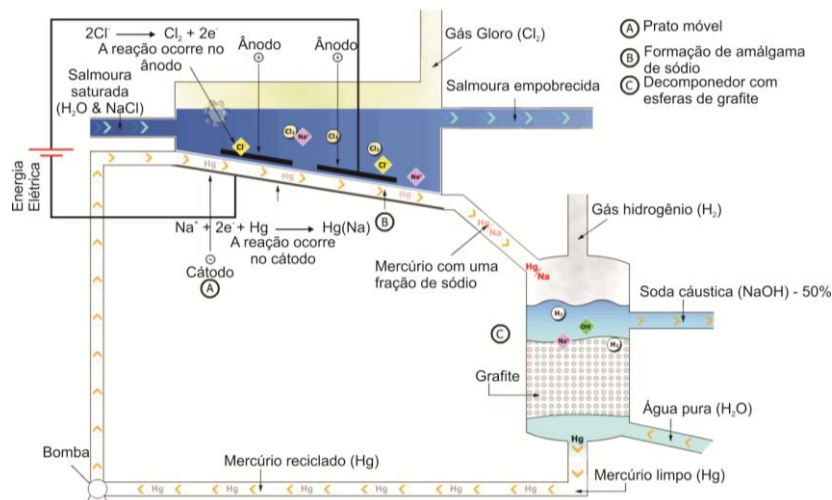


Figura 79 - Célula eletrolítica de mercúrio



Fonte: Adaptado de Eurochlor (2012).

O produto final apresenta melhor qualidade em relação à célula de diafragma, com uma concentração de hidróxido de sódio de 50%, de modo a dispensar a evaporação para aumentar a concentração da base. Porém demanda maior consumo de energia, cerca de 15% por tonelada de produto. Além disso, uma fração de mercúrio pode ser perdida para o ambiente, gerando problemas, tal que para minimizar os impactos ambientais, recomenda-se a execução de processos de controle rigorosos, associado ao tratamento da água e do ar efluentes (SHREVE; BRINK JR., 1997).

O produto da eletrólise em célula de mercúrio é a soda líquida, comercialmente conhecida como “grau rayon”. A partir da evaporação da soda cáustica líquida ou da fusão do produto anidro, seguido de escamação obtém-se a soda em escamas (FERNANDES; GLÓRIA; GUIMARÃES, 2009).

CÉLULA DE DIAFRAGMA

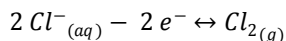
Como o nome sugere, possui um diafragma que mantém separados o ânodo do cátodo, constituída de amianto, teflon ou polímeros (MORAES, 2011). Embora prejudique a difusão dos produtos, é o diafragma que permite a passagem dos íons por migração

elétrica, de modo a diminuir, ou em alguns casos eliminar, a ocorrência de reações paralelas como a formação de hipoclorito de sódio. Existem, ainda, membranas semipermeáveis que retém o NaCl, empregadas para aumentar a pureza da soda cáustica e eliminar a etapa de purificação para remoção do cloro (SHREVE; BRINK JR., 1997).

Quando necessária, a salmoura é previamente purificada com álcalis para eliminar o cálcio, ferro e magnésio. O sulfato é retirado por meio de cloretos de bário ou tratamento o quente com íons hidroxilas e carbonato. A solução de cloreto de sódio é neutralizada por ácido clorídrico, estocada, aquecida e levada à cuba eletrolítica (SHREVE; BRINK JR., 1997).

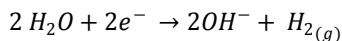
É então introduzida em um compartimento contendo o ânodo e flui para o compartimento de cátodo (EUROCHLOR, 2012). Os íons de cloro dissociam-se da molécula do cloreto de sódio, formando gás de cloro (Cl_2) na superfície do ânodo, enquanto que no compartimento catódico ocorre a eletrólise da água com desprendimento de gás de hidrogênio (H_2). O íon hidroxila une-se ao íon de sódio (Na^+) formando o hidróxido de sódio, conforme as reações descritas nas equações 18 e 19 (MORAES, 2011) e ilustrado na Figura 80.

Reação anódica



Equação 18

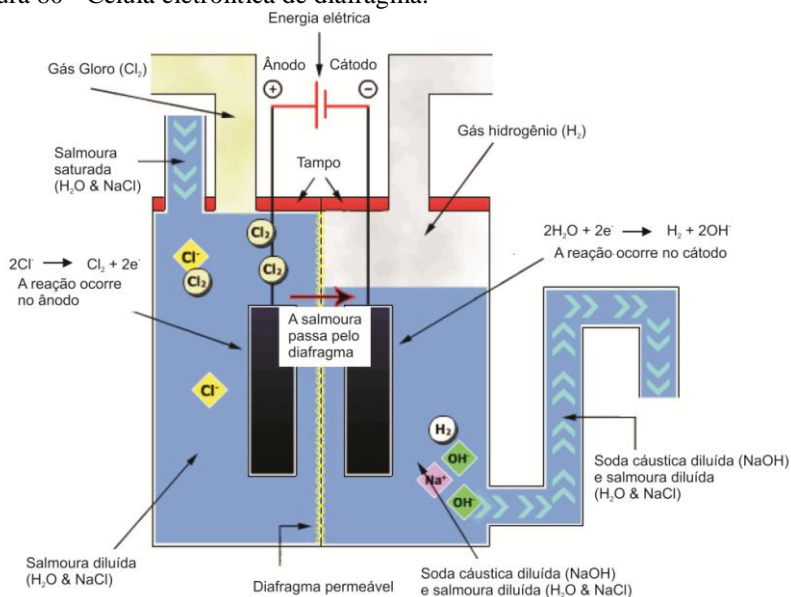
Reação catódica



Equação 19

O produto é uma solução cáustica diluída a qual pode não ser submetida à evaporação para aumentar a concentração do hidróxido de sódio (EUROCHLOR, 2012). Ao final do processo, precipita-se a soda cáustica com solução amoniacal (SHREVE; BRINK JR., 1997).

Figura 80 - Célula eletrolítica de diafragma.



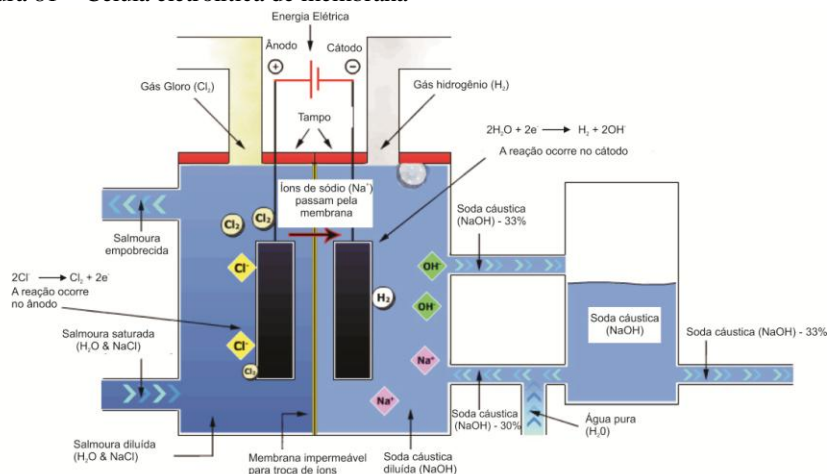
Fonte: Adaptado de Eurochlor (2012).

CÉLULA DE MEMBRANA

Neste tipo de célula, há uma membrana íon seletiva permeável, que permite o transporte apenas do íon cloreto ou íon hidróxido no eletrolisador, e separa as soluções dos compartimentos catódico e anódico. Com isso, evita-se a mistura dos produtos da eletrólise. Para não comprometer o ânodo nem a membrana, em função da deposição de sais de magnésio e cálcio, a salmoura é previamente purificada (MORAES, 2011).

As reações anódica e catódica são similares às do processo anterior, representados pelas equações 18 e 19 e o princípio de funcionamento é apresentado na Figura 81.

Figura 81 – Célula eletrolítica de membrana



Fonte: Adaptado de Eurochlor (2012).

DESTINAÇÃO DOS COPRODUTOS

Da obtenção do hidróxido de sódio são formados coprodutos agressivos, o cloro e o gás de hidrogênio e surge a preocupação de saber qual a destinação dos mesmos e possíveis impactos ambientais associados, que poderiam dificultar a aceitação do geopolímero proposto nesta Dissertação.

De um modo geral, são vendidos à indústria, seja para a manufatura da celulose, fibras, plásticos ou vidro, para a produção de substâncias petroquímicas, explosivos e solventes, entre tantas outras (ABICLOR, 2010).

O cloro é utilizado na fabricação de substâncias orgânicas ou inorgânicas, especialmente de pó alvejante (SHREVE; BRINK JR., 1997). Também é precursor da matéria-prima para a produção do policloreto de vinila, um produto amplamente utilizado no setor da construção civil. É, ainda, base de mais de 85% dos produtos farmacêuticos (ABICLOR, 2010).

Emprega-se o hidrogênio na fabricação de amoníaco, na hidrogenação de óleos comestíveis, nas indústrias de máquinas elétricas e eletrônicas, nos mísseis, em fornos para tratamento de metais, entre outros (SHREVE; BRINK JR., 1997). Mais de 80% deste coproduto é aproveitado como matéria-prima ou combustível na geração de vapor de

processo (ABICLOR, 2010) e consequente geração de energia elétrica e calor (SHREVE; BRINK JR., 1997).

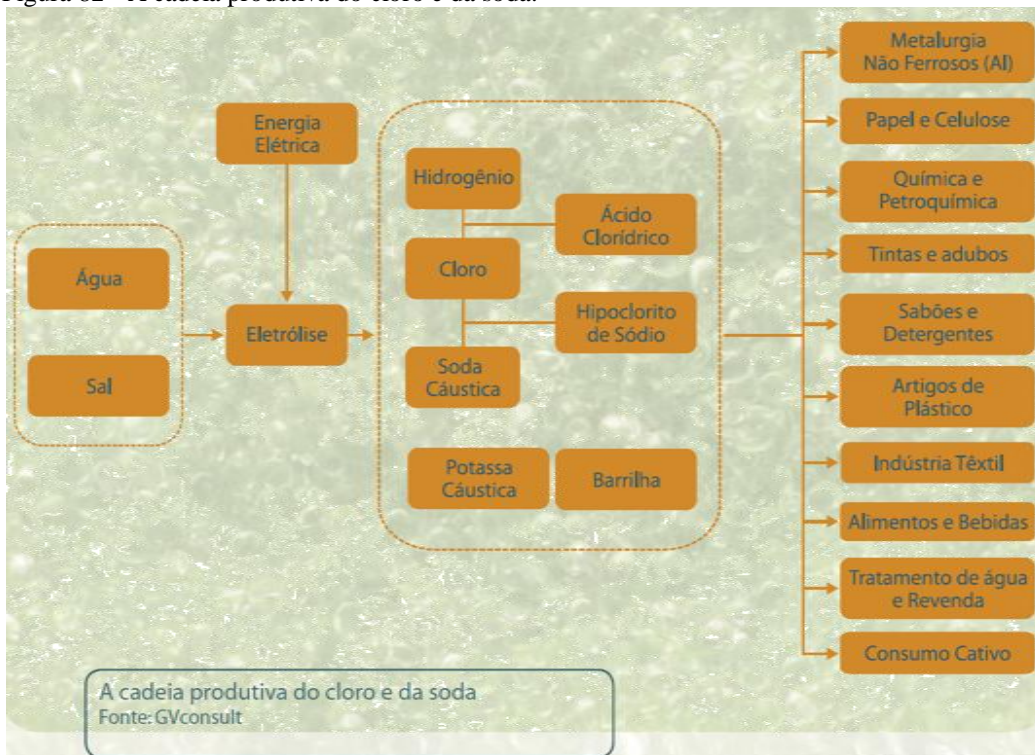
A soda, por sua vez, é fundamental em operações industriais uma vez que é empregada em diversos setores como a produção de alumínio, fabricação de papel e celulose, indústria química, petroquímica, farmacêutica, cosmética, além de participar do refinamento de óleos vegetais, processamento de metais, extração de petróleo, neutralização de efluentes, entre outros (ABICLOR, 2010; IFA, 2012).

Na produção de concreto e cimento, o hidróxido de sódio é empregado como acelerador da hidratação do cimento (SHI; KRIVENKO; ROY, 2006). Recentemente, encontra aplicação na ativação alcalina de resíduos para a obtenção de geopolímeros.

Dependendo do processo eletrolítico, podem ser obtidos, ainda, os seguintes produtos: a barrilha (carbonato de sódio), a potassa cáustica (hidróxido de potássio), ácido clorídrico e hipoclorito de sódio, também destinados aos diversos setores da indústria (ABICLOR; GVCONSULT, 2005).

Na Figura 82 resume-se a cadeia produtiva do hidróxido de sódio, inserida na indústria cloro-soda, desde os seus materiais de partida (água e sal), processo (eletrolise), produtos e subprodutos obtidos (hidrogênio, cloro, soda cáustica, ácido clorídrico e hipoclorito de sódio, potassa cáustica e barrilha) e, por fim, as indústrias consumidoras.

Figura 82 - A cadeia produtiva do cloro e da soda.



Fonte: ABICLOR; GVCONSULT (2005).

APÊNDICE 2: SOLUÇÃO ATIVADORA E COMPOSIÇÃO DAS MISTURAS

Neste apêndice é mostrado o memorial de cálculo das características das soluções ativadoras preparadas, além do cálculo teórico das razões mássicas e molares das misturas confeccionadas.

As características das soluções, nomeadamente massa específica e porcentagem de sólidos, foram calculadas para cada pasta avaliada, e foram identificadas por uma letra (indicando à qual mistura se destina) e um número (que representa a idade de ensaio).

Apresentam-se, separadamente, o memorial de cálculo para concentração molar de 8M, 12M e 16M nas Tabelas 59, 60 e 61, respectivamente, onde M: concentração molar ou molaridade (M), m1: massa de hidróxido de sódio sólido (g), m2: massa de água destilada (g), m: massa de solução (g), V: volume de solução (mL), M.E.: massa específica (g/cm^3) e τ : teor de sólidos da solução (adimensional).

Tabela 59 - Memorial de cálculo das características de soluções com concentração molar de 8M.

NOME	M (M)	m1 (g)	m2 (g)	m (g)	V (mL)	M.E. (g/cm ³)	τ
N-28	8	160	459,99	616,55	500	1,233	0,2595
I-28	8	160	460,48	616,84	500	1,234	0,2594
D	8	160	460,30	617,33	500	1,235	0,2592
N1	8	160	458,53	616,64	500	1,233	0,2595
N3	8	160	458,46	615,50	500	1,231	0,2599
N7	8	160	459,49	616,42	500	1,233	0,2595
I1	8	160	461,13	617,90	500	1,236	0,2589
I3	8	160	459,89	616,48	500	1,233	0,2595
I7	8	160	460,03	616,37	500	1,233	0,2596
D1	8	160	459,86	616,75	500	1,234	0,2594
D3	8	160	459,64	616,32	500	1,233	0,2596
D7	8	160	458,94	616,12	500	1,232	0,2597
MÉDIA		160,00	459,73	616,60	500,00	1,23	0,26
DESVIO PADRÃO		0,00	0,79	0,60	0,00	0,00	0,00
CV		0,00%	0,17%	0,10%	0,00%	0,10%	0,10%

Tabela 60 -Memorial de cálculo das características das soluções com concentração molar de 12M (continua).

NOME	M (M)	m1 (g)	m2 (g)	m (g)	V (mL)	M.E. (g/cm ³)	τ
K-28	12	240	427,14	664,06	500	1,328	0,3614
L-28	12	240	427,17	663,36	500	1,327	0,3618
M-28	12	240	427,5	663,28	500	1,327	0,3618
F-28	12	240	430,26	664,86	500	1,330	0,3610
G-28	12	240	426,83	663,85	500	1,328	0,3615
H-28	12	240	425,53	663,24	500	1,326	0,3618
A	12	240	430,69	665,52	500	1,331	0,3606
B	12	240	435,61	662,89	500	1,326	0,3620
C	12	240	437,66	662,72	500	1,325	0,3621
K1	12	240	424,86	662,25	500	1,325	0,3624
K3	12	240	423,2	660,09	500	1,320	0,3636
K7	12	240	423,16	660,38	500	1,321	0,3634
L1	12	240	424,79	662,3	500	1,325	0,3623
L3	12	240	430,26	661,91	500	1,324	0,3626
L7	12	240	423,45	660,07	500	1,320	0,3636
M1	12	240	426,88	662,91	500	1,326	0,3620
M3	12	240	425,83	662,11	500	1,324	0,3625

Tabela 59 (continuação) -Memorial de cálculo das características de soluções com concentração molar de 12M (continua).

NOME	M (M)	m1 (g)	m2 (g)	m (g)	V (mL)	M.E. (g/cm ³)	τ
M7	12	240	424,12	661,03	500	1,322	0,3630
F1	12	240	425,56	662,69	500	1,325	0,3621
F3	12	240	425,16	661,36	500	1,323	0,3629
F7	12	240	423,68	661,12	500	1,322	0,3630
G1	12	240	427,12	664,6	500	1,329	0,3611
G3	12	240	426	662,81	500	1,326	0,3621
G7	12	240	426,32	662,71	500	1,325	0,3621
H1	12	240	420,62	665,94	500	1,332	0,3604
H3	12	240	424,32	662,26	500	1,325	0,3624
H7	12	240	425,05	662,71	500	1,325	0,3621
A1	12	240	426,82	663,86	500	1,328	0,3615
A3	12	240	427,18	664,04	500	1,328	0,3614
A7	12	240	426,28	662,53	500	1,325	0,3622
B1	12	240	426,98	663,59	500	1,327	0,3616
B3	12	240	431,78	661,81	500	1,324	0,3626
B7	12	240	424,32	661,26	500	1,323	0,3629
C1	12	240	425,84	662,48	500	1,325	0,3622
C3	12	240	425,65	662,91	500	1,326	0,3620

Tabela 59 (continuação) -Memorial de cálculo das características de soluções com concentração molar de 12M .

NOME	M (M)	m1 (g)	m2 (g)	m (g)	V (mL)	M.E. (g/cm ³)	τ
C7	12	240	424,55	661,95	500	1,324	0,3625
MÉDIA		240,00	426,62	662,71	500,00	1,33	0,36
DESVIO PADRÃO		0,00	3,34	1,38	0,00	0,00	0,00
CV		0,00%	0,78%	0,21%	0,00%	0,21%	0,21%

Tabela 61 - Memorial de cálculo das características das soluções com concentração molar de 16M (continua).

NOME	M (M)	m1 (g)	m2 (g)	m (g)	V (mL)	M.E. (g/cm ³)	τ
O-28	16	320	387,16	705,99	500	1,412	0,4532
J-28	16	320	389,21	706,19	500	1,412	0,4531
E	16	320	391,32	704,63	500	1,409	0,4541
O1	16	320	390,53	706,25	500	1,413	0,4531
O3	16	320	389,32	703,69	500	1,407	0,4547
O7	16	320	392,15	705,03	500	1,410	0,4538
J1	16	320	387,23	704,20	500	1,408	0,4544
J3	16	320	386,50	703,98	500	1,408	0,4545
J7	16	320	386,15	703,18	500	1,406	0,4550
E1	16	320	387,59	704,53	500	1,409	0,4542

Tabela 60 (continuação) - Memorial de cálculo das características de soluções com concentração molar de 16M.

NOME	M (M)	m1 (g)	m2 (g)	m (g)	V (mL)	M.E. (g/cm ³)	τ
E3	16	320	386,10	703,63	500	1,407	0,4548
E7	16	320	383,62	702,15	500	1,404	0,4557
MÉDIA		320,00	388,07	704,45	500,00	1,41	0,45
DESVIO PADRÃO		0,00	2,48	1,26	0,00	0,00	0,00
CV		0,00%	0,64%	0,18%	0,00%	0,18%	0,18%

Os valores médios de massa de soluto, massa de água destilada; massa, volume, massa específica e teor de sólidos das soluções, apresentados na Tabela 62, são os mesmos mencionados no item 3.3.1.2 - *Ativador químico*.

Tabela 62 – Valores médios para as características das soluções de 8M, 12M e 16M.

M (M)	m1 (g)	m2 (g)	m (g)	V (mL)	M.E. (g/cm ³)	τ
8	160,00	459,73	616,60	500,00	1,23	0,26
12	240,00	426,62	662,71	500,00	1,33	0,36
16	320,00	388,07	704,45	500,00	1,41	0,45

APÊNDICE 3: CARACTERÍSTICAS DOS CORPOS DE PROVA

Foram avaliados 180 corpos de prova e realizadas 4 medições de massa, largura, altura e comprimento dos prismas. A partir destas, calculou-se a massa específica de cada composição, além da resistência à flexão.

Neste Apêndice, apresentam-se valores médios da massa (m , em g), volume calculado (V , em cm^3) e massa específica calculada (ME , em g/cm^3), para cada corpo de prova avaliado no Programa Experimental desta Dissertação.

Tabela 63 - Características dos corpos de prova da família "A".

NOME	m (g)	V (cm^3)	ME (g/cm^3)
A1-1	488,29	256,99	1,90
A1-2	490,50	256,93	1,91
A1-3	488,52	257,67	1,90
A3-1	498,84	259,70	1,92
A3-2	499,39	262,21	1,90
A3-3	504,74	264,70	1,91
A7-1	506,06	268,73	1,88
A7-2	499,47	258,16	1,93
A7-3	493,11	261,97	1,88
A28-1	485,12	255,06	1,90
A28-2	492,03	257,90	1,91
A28-3	497,61	261,60	1,90

Tabela 64 - Características dos corpos de prova da família "B".

NOME	m (g)	V (cm ³)	ME (g/cm ³)
B1-1	493,11	258,68	1,91
B1-2	481,50	254,44	1,89
B1-3	494,99	260,00	1,90
B3-1	493,97	260,50	1,90
B3-2	498,20	262,19	1,90
B3-3	495,37	260,13	1,90
B7-1	488,91	257,73	1,90
B7-2	489,48	256,89	1,91
B7-3	487,54	257,48	1,89
B28-1	482,64	255,16	1,89
B28-2	483,84	252,88	1,91
B28-3	485,12	254,64	1,91

Tabela 65 - Características dos corpos de prova da família "C".

NOME	m (g)	V (cm ³)	ME (g/cm ³)
C1-3	471,38	246,51	1,91
C3-1	474,37	256,78	1,85
C3-2	475,72	252,33	1,89
C3-3	466,88	252,21	1,85
C7-1	478,28	255,48	1,87
C7-2	481,75	252,73	1,91
C7-3	475,41	254,08	1,87
C28-1	473,87	248,76	1,90
C28-2	481,42	255,91	1,88
C28-3	470,91	250,65	1,88

Tabela 66 - Características dos corpos de prova da família "D".

NOME	m (g)	V (cm ³)	ME (g/cm ³)
D1-1	465,21	254,59	1,83
D1-2	460,77	253,96	1,81
D1-3	462,05	254,20	1,82
D3-1	466,41	257,63	1,81
D3-2	461,86	256,16	1,80
D3-3	454,62	246,18	1,85
D7-1	469,06	255,36	1,84
D7-2	468,41	255,88	1,83
D7-3	463,80	253,00	1,83
D28-1	462,29	253,09	1,83
D28-2	454,63	247,97	1,83
D28-3	459,34	250,07	1,84

Tabela 67 - Características dos corpos de prova da família "E".

NOME	m (g)	V (cm ³)	ME (g/cm ³)
E1-1	502,69	253,24	1,99
E1-2	498,28	248,30	2,01
E1-3	500,58	250,11	2,00
E3-1	515,88	258,09	2,00
E3-2	510,35	257,31	1,98
E3-3	515,65	261,96	1,97
E7-1	513,82	260,57	1,97
E7-2	501,44	249,36	2,01
E7-3	512,16	256,13	2,00
E28-1	493,31	244,53	2,02
E28-2	497,13	245,88	2,02
E28-3	502,93	254,45	1,98

Tabela 68 - Características dos corpos de prova da família "F".

NOME	m (g)	V (cm ³)	ME (g/cm ³)
F1-1	493,14	259,63	1,90
F1-2	492,09	258,43	1,90
F1-3	493,12	260,69	1,89
F3-1	506,12	267,54	1,89
F3-2	491,01	259,35	1,89
F3-3	503,82	266,07	1,89
F7-1	501,67	264,78	1,89
F7-2	491,55	261,72	1,88
F7-3	501,70	265,00	1,89
F28-1	493,59	260,67	1,89
F28-2	493,49	260,45	1,89
F28-3	501,51	265,88	1,89

Tabela 69 - Características dos corpos de prova da família "G".

NOME	m (g)	V (cm ³)	ME (g/cm ³)
G1-1	485,09	257,96	1,88
G1-2	485,38	258,77	1,88
G1-3	488,79	260,32	1,88
G3-1	473,36	255,77	1,85
G3-2	493,75	262,49	1,88
G3-3	490,16	259,12	1,89
G7-1	488,90	263,11	1,86
G7-2	486,42	258,46	1,88
G7-3	480,70	258,36	1,86
G28-1	484,51	264,59	1,83
G28-2	481,54	258,96	1,86
G28-3	479,87	262,61	1,83

Tabela 70 - Características dos corpos de prova da família "H".

NOME	m (g)	V (cm ³)	ME (g/cm ³)
H1-1	472,53	254,75	1,85
H1-2	483,68	257,67	1,88
H1-3	486,57	257,84	1,89
H3-1	475,34	257,92	1,84
H3-2	495,89	265,84	1,87
H3-3	474,67	256,88	1,85
H7-1	490,49	263,15	1,86
H7-2	478,32	255,92	1,87
H7-3	482,84	268,54	1,80
H28-1	468,11	254,12	1,84
H28-2	475,81	255,55	1,86
H28-3	469,57	257,40	1,82

Tabela 71 - Características dos corpos de prova da família "I".

NOME	m (g)	V (cm ³)	ME (g/cm ³)
I1-1	472,94	258,59	1,83
I1-2	477,35	260,70	1,83
I1-3	474,31	259,96	1,82
I3-1	473,64	261,46	1,81
I3-2	471,35	260,33	1,81
I3-3	469,51	258,19	1,82
I7-1	459,76	263,90	1,74
I7-2	474,87	264,10	1,80
I7-3	470,27	263,62	1,78
I28-1	455,07	253,12	1,80
I28-2	459,87	256,72	1,79
I28-3	464,88	257,06	1,81

Tabela 72 - Características dos corpos de prova da família "J".

NOME	m (g)	V (cm ³)	ME (g/cm ³)
J1-1	494,48	260,67	1,90
J1-2	501,97	260,45	1,93
J1-3	504,43	265,88	1,90
J3-1	505,92	259,98	1,95
J3-2	507,86	261,24	1,94
J3-3	505,03	259,07	1,95
J7-1	509,98	264,49	1,93
J7-2	500,99	261,96	1,91
J7-3	499,08	260,44	1,92
J28-1	499,87	256,27	1,95
J28-2	501,91	258,52	1,94
J28-3	486,73	254,48	1,91

Tabela 73 - Características dos corpos de prova da família "K".

NOME	m (g)	V (cm ³)	ME (g/cm ³)
K1-1	476,89	269,47	1,77
K1-2	484,74	269,98	1,80
K1-3	477,08	264,39	1,80
K3-1	481,54	267,30	1,80
K3-2	501,31	264,31	1,90
K3-3	479,01	267,35	1,79
K7-1	481,45	265,50	1,81
K7-2	492,94	269,29	1,83
K7-3	487,13	266,23	1,83
K28-1	483,43	268,40	1,80
K28-2	490,18	271,04	1,81
K28-3	490,46	269,75	1,82

Tabela 74 - Características dos corpos de prova da família "L".

NOME	m (g)	V (cm ³)	ME (g/cm ³)
L1-1	462,49	259,00	1,79
L1-2	477,38	259,21	1,84
L1-3	472,95	257,67	1,84
L3-1	478,31	260,94	1,83
L3-2	484,28	260,57	1,86
L3-3	479,21	263,89	1,82
L7-1	478,45	258,88	1,85
L7-2	474,21	260,22	1,82
L7-3	474,36	262,43	1,81
L28-1	489,38	270,40	1,81
L28-2	489,34	267,67	1,83
L28-3	475,24	261,73	1,82

Tabela 75 - Características dos corpos de prova da família "M".

NOME	m (g)	V (cm ³)	ME (g/cm ³)
M1-1	466,51	257,76	1,81
M1-2	476,05	259,25	1,84
M1-3	475,98	260,46	1,83
M3-1	458,56	257,16	1,78
M3-2	464,49	259,16	1,79
M3-3	456,98	258,85	1,77
M7-1	461,31	257,78	1,79
M7-2	477,08	260,27	1,83
M7-3	462,27	257,44	1,80
M28-1	476,16	262,49	1,81
M28-2	481,54	268,39	1,79
M28-3	456,28	255,49	1,79

Tabela 76 - Características dos corpos de prova da família "N".

NOME	m (g)	V (cm ³)	ME (g/cm ³)
N1-1	465,13	259,57	1,79
N1-2	466,73	260,18	1,79
N1-3	468,30	260,74	1,80
N3-1	459,13	259,58	1,77
N3-2	448,93	256,32	1,75
N3-3	453,58	254,30	1,78
N7-1	452,94	265,26	1,71
N7-2	437,51	254,76	1,72
N7-3	451,05	265,39	1,70
N28-1	436,26	252,67	1,73
N28-2	456,81	261,61	1,75
N28-3	454,04	264,29	1,72

Tabela 77 - Características dos corpos de prova da família "O".

NOME	m (g)	V (cm ³)	ME (g/cm ³)
O1-1	498,45	272,62	1,83
O1-2	482,17	268,40	1,80
O1-3	485,60	269,88	1,80
O3-1	491,35	263,98	1,86
O3-2	488,22	267,22	1,83
O3-3	491,84	264,87	1,86
O7-1	498,64	262,29	1,90
O7-2	496,25	262,52	1,89
O7-3	501,36	261,50	1,92
O28-1	495,26	269,34	1,84
O28-2	484,25	264,10	1,83
O28-3	497,80	264,10	1,88

Considerando-se que pastas com mesma composição são curadas em três temperaturas distintas, e que o que pode influenciar a massa e dimensões está mais relacionado à quantidade dos materiais em cada mistura, é possível agrupar as misturas em cinco grupos, conforme Tabela 78, e com isso estabelecer a massa específica média.

Tabela 78 - Famílias agrupadas segundo composição.

GRUPO	M (M)	S
A, F, K	12	0,50
B, G, L	12	0,55
C, H, M	12	0,60
D, I, N	8	0,55
E, J, O	16	0,55